

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»



ТЕХНОЛОГІЇ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для підготовки студентів,
які навчаються за спеціальністю
131 «Прикладна механіка»,
спеціалізацією «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання
пакування»;
спеціальністю 133 «Галузеве машинобудування»,
спеціалізацією «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання
виробництв полімерних і будівельних матеріалів та виробів»*

(денна форма навчання)

КПІ ім. Ігоря Сікорського
2018

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Технології композиційних матеріалів. [Електронний ресурс] : навч. посіб. для підготовки студентів, які навчаються за спеціальністю 131 «Прикладна механіка», спеціалізацією «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання пакування»; спеціальністю 133 «Галузеве машинобудування», спеціалізацією «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання виробництв полімерних і будівельних матеріалів та виробів» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: О. Є. Колосов. – Електронні текстові дані (1 файл: 5,24 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 255 с.

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 9 від 24.05.2018 р.) за поданням Вченої ради інженерно-хімічного факультету (протокол № 4 від 23.04.2018 р.)

Електронне мережне навчальне видання

**ТЕХНОЛОГІЇ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.
Конспект лекцій з навчальної дисципліни**

Укладач: *Колосов Олександр Євгенович, д-р техн. наук, проф.*

Відповідальний редактор: *Гондляр О.В., д-р техн. наук, проф.*

Рецензенти: *Степанюк А.Р., канд. техн. наук, доц.*

Призначення навчального посібника і вигляді конспекту лекцій – закріпити та поглибити теоретичний програмний матеріал з дисципліни технології композиційних матеріалів, що стосується дослідження технологічних аспектів виробництва термопластичних та реактопластичних полімерних композиційних матеріалів. Конспект лекцій містить описи 10 тем. Зокрема, розглянуто аспекти підвищення ефективності процесів та обладнання для одержання волокнистонаповнених реактопластичних полімерних композиційних матеріалів із застосуванням ультразвуку. Висвітлено питання прогнозування кінетичних параметрів процесу просочення. Проаналізовано фізико-хімічні аспекти модифікації при одержанні реактопластичних волокнистих полімерів та описано ефективні напрями здійснення ультразвукової модифікації рідких епоксидних композицій. Наведено результати оптимізації складів і прогнозування властивостей епоксидних композицій, одержаних з використанням ультразвукової модифікації. Розглянуто просочувально-сушильне обладнання для виготовлення препрегів, проаналізовано методику прогнозування кінетики процесу просочення, а також наведено приклади одержання конструкційних виробів на основі полімерних композиційних матеріалів з використанням ультразвуку, зокрема, склобазальтопластикової тари.

Наприкінці подається список літератури, в якому більш детально розглянуті питання до представленої тематики. Для самоконтролю студентів наприкінці запропоновані контрольні запитання до усіх тем.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018

ВСТУП

Дисципліна «Технології композиційних матеріалів» охоплює вивчення значного за обсягом теоретичного матеріалу, що стосується дослідження різних технологічних аспектів виробництва термопластичних та реактопластичних полімерних композиційних матеріалів (ПКМ).

Метою даної навчальної дисципліни є формування у студентів **здатностей**:

- призначати технологічний процес виготовлення композиційних матеріалів з урахуванням умов їх застосування;
- здатність до самостійної, індивідуальної роботи, прийняття рішень в рамках своїх задач професійної діяльності.

Основні завдання навчальної дисципліни.

Згідно з вимогами освітньо-професійної програми, студенти після засвоєння навчальної вищезазначеної дисципліни мають продемонструвати такі результати навчання:

- **знання**: основних фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів для вибору сировини для виготовлення певної продукції;
- **уміння**: виконувати дії щодо аналізу і порівняння різних \square армуючих елементів та матриць, які найбільше придатні для виготовлення виробів з композитів за функціональним призначенням, користуючись довідковими та нормативними матеріалами.
- **досвід**: володіння основами проектування технологічних процесів.

Необхідність видання даного конспекту декцій з навчальної дисципліни «Технології композиційних матеріалів» обумовлена наступними факторами.

У світі протягом декількох останніх десятиріч сучасні композити все впевненіше витісняють "класичні" матеріали. Нові волокна, тканини і попередньо просочені волокнисті напівфабрикати (т. зв. препреги) на їх основі отримали поширення в авіаційній, космічній, атомній промисловості, у трубопровідному транспорті тощо.

Незважаючи на існування величезної кількості реактопластичних ПКМ, які розрізняються між собою не тільки складами і властивостями, але й технологією одержання, проблема оптимізації базових процесів та конструктивно-технологічних параметрів обладнання для формування, переробки, а також створення ПКМ з певним, заздалегідь заданим комплексом властивостей, включаючи здійснення направленої фізико-хімічної модифікації існуючих ПКМ з метою покращання їх експлуатаційних властивостей, залишається актуальною задачею і до теперішнього часу [1 – 10].

Виготовлення виробів з ПКМ – порівняно складний технологічний процес, що базується на використанні певних фізико-хімічних закономірностей. В залежності від умов формування ПКМ змінюються його фізико-механічні властивості. Тому вибір і обґрунтування режимних параметрів формування, а також параметрів формуючого обладнання, мають принципове значення.

Особливого значення розвиток теоретичних основ формування і переробки ПКМ набуває у зв'язку із зростанням обсягів виробництва реактопластичних ПКМ. Це висуває підвищені вимоги до вже існуючих методів модифікації складаючих компонентів ПКМ, технологій їх одержання та реалізуючого технологічного обладнання [11 – 17] при одночасному зниженні енергоємності та досягненні ресурсо- та енергозаощадження при їх одержанні [18 – 20].

Будемо розуміти під модифікацією ПКМ, як це прийнято в науково-технічній літературі [1 – 2, 7], направлене регулювання їх структури і властивостей, що може здійснюватися як хімічними, так і фізичними або фізико-хімічними методами.

Крім чисто хімічних методів модифікації (таких, як сополімерізація, прививка, зшивка тощо), технологія переробки полімерів оперує такими фізико-хімічними та фізичними методами, як пластифікація, наповнення, зплавлення двох або більше полімерів, обробка струмами високої частоти, ультразвуком (УЗ), лазерним та радіаційним випромінюванням [21 – 27].

Цими методами можна змінювати хімічну будову полімеру, його фізичну (надмолекулярну) структуру, склад та фазову структуру як окремого олігомера, так і полімерного зв'язуючого на його основі – все це приводить до направленої зміни властивостей кінцевого ПКМ.

Слід зазначити, що прогнозування і створення ПКМ з необхідним комплексом властивостей, включаючи прогнозування конструктивно-технологічних та режимних параметрів технічних засобів для їх формування, з ряду причин є виключно складною науково-технічною задачею.

По-перше, досі відсутні досить чіткі теоретичні уявлення, що дозволяють направлено одержувати нові ПКМ зі специфічними властивостями, а також прогнозувати режимні параметри їх формування, зокрема, для процесів приготування рідких полімерних композицій, просочування, дозованого нанесення і попереднього сушіння та оптимізувати конструктивно-технологічні параметри формуючого обладнання [9].

Якщо прослідкувати історію створення полімерних систем, то можна пересвідчитися в тому, що в більшості випадків теоретичні уявлення про властивості полімерів (зокрема, про їх адгезію) з'являлися вже після розробки відповідних (конкретних) матеріалів [9]. Ці теорії і концепції, багато які з яких розглядають окремі питання, безумовно є цікавими, оскільки вони розширюють існуючі уявлення про механізм виникаючих процесів.

Вони також є корисними при удосконаленні існуючих та створенні нових полімерних матеріалів, включаючи розроблення технологій та обладнання для їх формування, а також відповідних методик оптимізації формуючих технічних засобів [1 – 44]. Проте жодна з існуючих теорій не є універсальною. Тому уявляється доцільним говорити лише про створення науково обґрунтованої системи уявлень, яка охоплює широке коло питань, що відносяться до фізико-хімічної модифікації при формуванні ПКМ [1].

По-друге, оскільки полімер складає основу композиції (тобто її матрицю), то вибір саме полімеру є першим і вирішальним кроком при створенні ефективних ПКМ.

По-третє, до складу ПКМ, крім полімеру, входять наповнювачі, зокрема, волокнисті наповнювачі (далі – ВН), стабілізатори, пластифікатори, згущувачі, тиксотропні добавки та інші компоненти. Причому кожна з цих добавок виконує певні функції.

Тому при створенні такого *багатокомпонентного* ПКМ необхідно чітко уявляти, як ці складові (тобто хімічне модифікування) будуть впливати на властивості кінцевого ПКМ.

Поряд з цим, при формуванні ПКМ із заданим комплексом властивостей в останні роки велике значення приділяють енергоємності технологічних процесів, що застосовуються при цьому.

Тому при розробці технологій формування таких ПКМ важливо вибирати ефективні (оптимальні) режими формування (і, зокрема, твердіння) із застосуванням фізичної (або фізико-хімічної) модифікації та технологічного обладнання, які вимагають найменших енерговитрат, забезпечуючи у той же час високі експлуатаційні властивості сформованих ПКМ.

До подібних напрямів фізичної модифікації відноситься, наприклад, твердіння з використанням ультразвуку (УЗ), обробка струмами високої частоти й ін. При цьому застосування механічних коливань УЗ-діапазону, або УЗ-коливань (УЗК), є одним з найбільш перспективних засобів фізичного впливу на рідкі чи тверді компоненти, які використовуються в хімічній технології для інтенсифікації ряду технологічних процесів, зокрема, формування.

Слід відзначити, що дія пружних коливань звукового і УЗ-діапазонів частот на рідини дозволяє широко використовувати ці коливання для інтенсифікації таких процесів, як диспергування, емульгування і одержання суспензій, процесів масообміну, змішування різних компонентів, деемульгування, кристалізації, запобігання інкрустуванню поверхонь апаратів і трубопроводів осадами і накипом, полімеризації і деполімеризації, для препарування об'єктів із кристалічних, порошкоподібних, волокнистих й інших речовин при електронно-мікроскопічних дослідженнях, при виробництві композиційно-волокнистих полімерних матеріалів і ряді інших технологічних процесів [18, 45 – 51].

У зв'язку із цим є актуальним аналіз наявних та розроблених на їх базі удосконалених технологій та реалізованих їх технічних засобів кавітаційної обробки, які генерують необхідні для конкретних технологічних процесів УЗК, а також розроблених відповідних методик розрахунку параметрів цих режимів та конструктивно-технологічних параметрів реалізуючого обладнання.

Найбільший інтерес для практичного використання як реактопластичні полімерні композиції, а саме як зв'язуючі, що використовуються для виготовлення, зокрема, реактопластичних волокнистих ПКМ, являють недорогі, високоміцні, звичайно жорсткі в затверділому стані

реактопластичні, а саме епоксидні полімери (ЕП), що одержують на основі епоксидних композицій (ЕК), зокрема, епоксидних олігомерів (ЕО).

Широкі можливості при використанні епоксидних матриць по відношенню до інших полімерних зв'язуючих, що використовуються в технології формування ПКМ на основі армованих волокнистих наповнювачів, відкриваються завдяки їхнім властивостям, а саме:

- низькій лінійній усадці;
- відсутності низькомолекулярних речовин твердіння;
- високій адгезійній міцності;
- можливості одержання цих епоксидних зв'язуючих (ЕЗ) у різному фізичному стані – від твердих до низьков'язких, що дозволяє використовувати різні технологічні прийоми;
- високим електричним характеристикам в широкому діапазоні температур;
- водо-та хімічній стійкості.

Важливо і те, що ЕО легко хімічно модифікувати різними з'єднаннями для поліпшення властивостей кінцевих композицій. Висока реакційна здатність ЕО дозволяє затверджувати їх різноманітними твердниками. У зв'язку з цим в посібнику описуються полімерні композиції і зв'язуючі, що широко використовуються в технології формування армованих (тканих і орієнтованих волокнистих) наповнювачів, основу яких становили саме епоксидні матриці.

Одним із напрямів підвищення експлуатаційних характеристик ПКМ на основі орієнтованих і рулонних ВН є посилення полімерної, зокрема, епоксидної матриці. Виходячи з принципу уявлення структури ЕО як суперпозиції двох просторово-неоднорідних сіток – термофлюктуаційної сітки фізичних зв'язків та відносно термостабільної молекулярної сітки, можна виділити принцип посилення ЕП за рахунок перебудови їх структури.

Останнє приводить у кінцевому результаті до зростання її неоднорідності, що забезпечує зміцнення у склоподібному стані. Досягнути цього можна, наприклад, за рахунок ефективної УЗ-дії.

При виготовленні армованих епоксидних полімерів і ВН одними із найважливіших є базові технологічні процеси, серед яких – процес просочування (далі – просочування), сушіння (як попереднього, так і остаточного), а також процес дозованого нанесення.

Це обумовлено тим, що найважливішим фактором, що здійснює вплив на експлуатаційні властивості виробів із орієнтованих і тканих полімерних композитів, є саме міцність зчеплення між ВН та полімерною матрицею (адгезійна міцність).

У свою чергу, необхідною умовою для досягнення високої міцності зчеплення є добре змочування і якісне просочування наповнювача ЕЗ, а також наступне його сушіння (як попереднє, так і остаточне). Від якості просочування і сушіння також залежить монолітність і щільність структури ПКМ, а також його фізико-механічні характеристики.

Так, наприклад, процес просочування орієнтованих і рулонних волокнистих наповнювачів (папір, картон, джгути, тканини тощо) ЕЗ широко

застосовується в машинобудуванні, хімічній, целюлозно-паперовій, текстильній, електротехнічній та інших галузях промисловості [11 – 17].

Такі матеріали, як ортопедичні імплантанти та ендопротези, декоративні шаруваті пластики, синтетична фанера, гетінакс, електроізоляційні матеріали (текстоліт, ізоляційні стрічки і інш.), штучний шпон, конструкційні матеріали для ракето-, автомобіле- і суднобудування, будівництва, медицини, сільського господарства й інших галузей одержують просочуванням рулонних (орієнтованих) волокнистих матеріалів, про що мова буде йти далі.

Окремо слід відзначити такий вид ПКМ, як *препреги* – це композиційні матеріали-напівфабрикати, тобто проміжні матеріали, що містять задану кількість ВН і полімерної матриці, або полімерного зв'язуючого (далі – ПЗ) [12]. Їх одержують шляхом просочення армуючої волокнистої основи рівномірно розподіленими полімерними (як правило, реактопластичними) зв'язуючими.

Просочення здійснюють таким чином, щоб максимально реалізувати фізико-хімічні властивості армуючого матеріалу, забезпечити задані фізико-механічні та електротехнічні константи тощо. При цьому інтенсифікуючі методи процесу просочення волокна дозволяють поліпшити властивості готового матеріалу майже до 30%.

На основі препрегів різними методами переробки одержують реактопластичні ПКМ і вироби самої різної форми. Нові волокна, тканини і препреги отримали широке поширення в авіаційній, космічній, атомній промисловості, у трубопровідному транспорті [12].

Так, наприклад, препреги застосовуються при виготовленні корпусів літаків і вертольотів, крил, обтічників, гвинтів. Використання подібних матеріалів дозволяє знизити вагу і, як наслідок, витрату палива повітряних суден, збільшити характеристики міцності і термін їх служби.

Зокрема, завдяки унікальним фізико-механічним властивостям за малої щільності і високої витривалості, яка перевершує в 2–3 рази витривалість металевих сплавів, ПКМ знайшли широке застосування в планерах літаків (Іл-96, Ту-204, Ту-214, Бе-200, Ан-124, Ан-70 й ін.), де вони використовуються як обшивальні матеріали елементів управління, крил і хвостового оперення, а також для зміцнення деталей внутрішнього силового набору.

На основі препрегів виготовляють сучасні будівельні матеріали, що відрізняються рядом унікальних властивостей. Не менш перспективним ринком застосування препрегів є їх використання у вітроенергетиці при виготовленні лопатей вітроенергетичних установок.

У радіоелектроніці препреги використовуються для зв'язку ламінованих шарів і утворення жорсткої багат шарової плати, тобто текстолітів і склотекстолітів. У гнучко-жорстких друкованих платах препреги використовують в якості сполучного для виготовлення жорсткої частини. Крім того, препреги можуть застосовуватися в автомобіле-і суднобудуванні, для виготовлення судових корпусів, несучих і ненесучих деталей автокузовів; в будівництві, в тому числі для армування бетонних конструкцій.

У медицині препреги застосовуються при виготовленні ортезів (засобів для відновлення втрачених форм і функцій опорно-рухової системи, як-то: корсетів, бандажів, апаратів, спеціального взуття, устілок тощо). При цьому вдається обійтися без металевих шин, що значно знижує вагу конструкції.

Комбінуванням типів ВН з різними товщинами ниток, а також варіюванням кількістю шарів препрегів і об'ємною формою силових елементів при їх викладенні, можна отримати практично будь-які необхідні міцнісні і пружні характеристики в різних елементах і ділянках каркасів ортеза.

Номенклатура виробів товарів народного споживання, що виготовляються з препрегів, також надзвичайно широка: автобамperi особливої міцності, шоломи та інше захисне обладнання для будівельників, прохідників, спортсменів, товари для туризму і відпочинку (рибальські вудки), а також спортивний інвентар (ключки для гольфу, оснастка велосипедів, роликових ковзанів).

При цьому реактопластичні напівфабрикати-препреги на основі ПЗ, а саме ЕЗ та орієнтованих ВН, займають чільне місце за обсягом виробництва і за сферами застосування серед усіх ПКМ.

Було встановлено, що застосування ефективних методів низькочастотної кавітаційної УЗ-обробки сприяє суттєвому покращенню фізико-механічних властивостей одержуваних препрегів та сформованих на їх основі ПКМ. Тому є актуальним розвиток науково-практичних основ здійснення ефективної УЗ-модифікації для базових процесів одержання препрегів, яка приводить до підвищення експлуатаційних властивостей одержуваних ПКМ на їх основі, з метою розширення сфер можливого застосування розроблюваних технологічних засад УЗ-дії.

Таким чином, аналіз процесів просочування і сушіння (у т.ч. і попереднього), а також засобів інтенсифікації просочування і дозованого нанесення ЕЗ у наповнювачі, наприклад, шляхом фізичного (а саме УЗ) модифікування при одночасному зміцненні епоксидної матриці, набуває особливого значення. Адже це дозволяє намітити оптимальні шляхи інтенсифікації процесів одержання високоміцних армованих епоксидних полімерів.

Дослідження комплексу вищезначених питань, що висвітлюються у роботах [1 – 336], та їх впровадження на базі підприємств хімічної промисловості, паливно-енергетичного комплексу та комунальних підприємств України дозволить у значній мірі вирішити науково-технічну проблему – розроблення науково обґрунтованої системи уявлень про здійснення направленої УЗ-модифікації ЕО, ЕК і епоксидних клейових композицій (ЕКК) на базі відповідного обладнання при одержанні волокнистих ЕП, а також для забезпечення ефективної експлуатації трубопровідних систем на базі поліетиленових трубопроводів (ПЕТП) або поліетиленових труб (ПЕТ).

Рішення цих задач науково-технічного характеру буде сприяти підвищенню ефективності процесів та продуктивності обладнання для формування реактопластичних ПКМ із застосуванням фізико-хімічної модифікації, забезпечить значну економію енергоресурсів, а також поліпшить

екологічну обстановку та умови техніки безпеки при одержанні ПКМ у вигляді армованих ЕП, що в кінцевому результаті буде сприяти економічному і соціальному прогресу в Україні.

Конспект лекцій складається з десяти тем (розділів), висновків, списку рекомендованої літератури.

У темі 1 висвітлюються питання підвищення ефективності ультразвукової модифікації ПКМ.

Тема 2 присвячена розгляду методологічних аспектів дослідження ультразвукової модифікації епоксидних композитів.

У темі 3 досліджено особливості прогнозування на базі математичного моделювання кінетичних параметрів процесу просочення при одержанні волокнистонаповнених виробів з композицій епоксидних полімерів.

У темі 4 проаналізовано деякі фізико-хімічні аспекти модифікації при одержанні реактопластичних волокнистих полімерів.

У темі 5 описано ефективні напрями здійснення ультразвукової модифікації рідких епоксидних композицій.

У темі 6 наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень щодо оптимізації складів і прогнозування властивостей епоксидних композицій, одержаних з використанням ультразвукової модифікації.

Тема 7 присвячена опису технологічних засад досягнення енергоощадності при одержанні виробів з композицій епоксидних полімерів із застосуванням ультразвуку.

У темі 8 наведено відомості щодо ефективності та особливостей виробництва термопластичних і реактопластичних ненаповнених та наповнених виробів методом екструзії.

У темі 9 аналізується конструктивно-технологічні особливості використовуваного у промисловості просочувально-сушильного обладнання для виготовлення препрегів.

У темі 10 наведено приклад одержання конструкційних виробів подвійного призначення на основі ПКМ, а саме інноваційної склобазальтопластикової тари для пакування, зберігання та транспортування боєприпасів.

Цей конспект лекцій підготовлений на основі результатів, отриманих при виконанні науково-дослідних робіт, а також матеріалів лекцій, який автор читає, починаючи з 2011 року, студентам кафедри хімічного, полімерного і силікатного машинобудування інженерно-хімічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», що навчаються за спеціальністю 131 – «Прикладна механіка», спеціалізація – «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання пакування»; за спеціальністю 133 – «Галузеве машинобудування», спеціалізація – «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання виробництв полімерних і будівельних матеріалів та виробів».

ТЕМА 1. НАПЯМИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

У цьому розділі розглядаються питання підвищення ефективності одержання ПКМ на основі ЕК і ЕП шляхом застосування ефективних режимів УЗ-модифікації.

Досліджувані ЕК, зокрема ремонтні ЕКК, а також вироби із ПКМ, у тому числі на основі ЕП, що термоусаджуються, широко використовуються в комунальному господарстві і машинобудуванні (в технологіях з'єднання і відновлення полімерних трубопроводів), енергетиці, зв'язку, в газовій, авіаційній, ракетно-космічній, хімічній, суднобудівній, автомобільній, електротехнічній та ряді інших галузей промисловості.

1.1. Загальні відомості про епоксидні полімери та технологію одержання полімерних композиційних матеріалів на їх основі

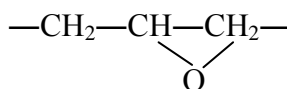
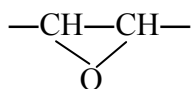
1.1.1. Загальні відомості про епоксидні полімери

ЕП відносяться до класу органічних сполук, до складу молекулярного ланцюга яких входять атоми вуглецю, а також можуть входити атоми водню, кисню, азоту, сірки, галогенів. ЕП є типовими представниками сітчастих або просторово зшитих полімерів, тобто полімерів, що складаються з довгих молекулярних ланцюгів, сполучених між собою поперечними хімічними зв'язками [5].

При одержанні полімерів сітчастої будови протікає реакція зшивання (структурування або твердіння) ЕО з твердником, тобто реакція утворення поперечних хімічних зв'язків між макромолекулами. Після твердіння ЕП утворюється просторова сітка, що накладає обмеження на переміщення макромолекул між собою. Внаслідок цього при нагріванні ЕП, на відміну від термопластів, не розм'якшуються, тобто для них не відбувається переходу з твердого у пластичний стан.

Перехід полімерів з в'язкотекучого або вискоеластичного стану у склоподібний називається склуванням і характеризується температурою склування полімеру T_c . Температура склування є важливою експлуатаційною характеристикою полімерних матеріалів, оскільки вона відповідає верхній межі їх теплостійкості.

ЕО – це олігомери або мономери, що містять в молекулі не менше двох епоксидних або гліцидилових груп, які розташовуються на кінцях або уздовж основного ланцюга молекули, чи в кільці аліциклу:



Завдяки високій реакційній здатності епоксидні групи взаємодіють з багатьма поліфункціональними з'єднаннями з утворенням полімерів просторової (сітчастої) будови.

У науковій і технічній літературі поняття «епоксидні смоли» або «ЕО» включають індивідуальні з'єднання, олігомери і деякі лінійні полімери [21–25].

1.1.2. Коротка класифікація і типові склади епоксидних з'єднань

У даний час випускається більше 30 марок литєвих і просочувальних ЕО. Найбільше розповсюдження здобули епоксидно-діанові олігомери, унаслідок чого їх випуск в загальному обсязі виробництва складає більше 90%. При цьому розроблено більше ста марок твердників для епоксидних олігомерів. Також проводяться розробки в галузі створення нових типів ЕП і їх твердників [10, 21–25].

Існують різні класифікації ЕО [25]. Виходячи з хімічної будови, за типом епоксидних груп розрізняють дві основні групи ЕО:

- 1) *I* – епоксидна група входить до складу аліфатичного ланцюга;
- 2) *II* – епоксидна група пов'язана з аліфатичним п'яти- або шестичленним циклом.

Також можна виділити *III* групу епоксидних з'єднань, що включає епоксидні групи різної реакційної здатності (із змішаною функціональністю).

Також епоксидні з'єднання класифікують:

- за молекулярною масою M_n : низькомолекулярні ($M_n < 900$), середньомолекулярні ($M_n = 900 - 2000$), високомолекулярні ($M_n = 2000 - 4300$);
- за фізичним станом: рідкі (ЕО з $M_n < 800$), тверді (ЕО з $M_n > 800$);
- за функціональністю: бі- та поліфункціональні.

ЕО знайшли широке застосування в різних галузях техніки при виробництві ПКМ. Композити на основі ЕО використовуються при виготовленні несучих конструктивних елементів будівель і споруд, захисно-конструкційних, гідроізоляційних і декоративних покриттів, облаштуванні підлог і штукатурних покриттів із спеціальними властивостями, ремонті покриттів доріг й ін.

Відмічена висока ефективність їх застосування при реконструкції і ремонті будівель, відновленні і посиленні будівельних конструкцій, облаштуванні стиків збірних елементів, при захисті конструкцій від дії навколишнього середовища і т.д. [10].

Завдяки унікальному поєднанню комплексу експлуатаційних властивостей, таких, як високі міцнісні характеристики, гарна адгезія до різних матеріалів, висока стійкість до дії агресивних середовищ й ін., епоксидні ПКМ значно перевершують традиційні склади, що містять мінеральні в'язучі, а також матеріали на основі інших синтетичних смол (поліефірних, фуранових, карбамідних і ін.). Так, міцність при розтягуванні затверділих ЕП може досягати 150 МПа, при стисненні – 400 МПа, при вигині – 220 МПа, модуль пружності – 5000 МПа.

У процесі експлуатації епоксидні розчини піддають комплексу зовнішніх дій – навантаженню, температурі, дії агресивного середовища і т.д., що може призвести до зниження первинних експлуатаційних властивостей або навіть руйнування матеріалу. Тому з практичної точки зору важливим питанням при проектуванні виробів і конструкцій із застосуванням епоксидних композитів і визначенні допустимої сфери їх застосування є прогнозування їх працездатності (довговічності) у виробках і конструкціях.

ЕО набувають технічно важливих властивостей в результаті перетворення на сітчастий полімер (завдяки реакції твердіння). Твердниками ЕО слугують індивідуальні з'єднання або їх суміші, олігомери, а також суміші речовин різних молекулярних мас з різними реакційними групами.

Хімічна взаємодія твердників з ЕО може відбуватися як по епоксидних, так і по гідроксильних групах. Твердіння може бути здійснене речовинами лужного (аміни, аміді, основи Льюїса) або кислотного характеру (ангідриди кислот, феноли, кислоти Льюїса). Багато зшиваючих агентів в певних умовах надають каталітичну дію (імідазоли, основи Маніха, третинні аміни).

По механізму процесу твердіння твердники ЕО можна розподілити на дві групи [10].

Перша група – твердники поліконденсаційної дії (зшиваючі агенти, які вступають в реакцію поліконденсації з ЕО, що супроводжується виділенням простих низькомолекулярних з'єднань (води, хлористого водню, аміаку й ін.).

Друга група – твердники дії полімеризації (каталітичного) (каталізатори, що викликають полімеризацію епоксидних груп, яка не супроводжується виділенням побічних продуктів і яка протікає без зміни елементарного складу).

Твердіння діанових ЕО молекулярною масою до 1000 найчастіше проводять поліетиленполіаміном або гексаметилендіаміном. Життєздатність композицій з такими твердниками при 15–25 °С складає 1–3 год, тривалість твердіння – близько 24 год. Реакція ЕО з аліфатичними поліамінами екзотермічна – температура саморозігріву тверднучих композицій може перевищити 200 °С.

Недоліком ЕП, затверділих аліфатичними поліамінами, є висока крихкість і наявність значних внутрішніх напруг у полімері після твердіння. Для холодного твердіння ЕО також використовують олігоаміноаміді – продукти конденсації поліетиленполіамінів з полімеризованими кислотами рослинних олив. ЕП, затверділі олігоаміноамідами, є еластичнішими.

Для гарячого твердіння (з підведенням тепла) ЕО з молекулярною масою до 1000 застосовують ароматичні ді- і поліаміни (м-фенілендіамін і ін.), а також ангідриди дікарбонових кислот (фталевий, малеїновий ангідрид і ін.). Твердіння проводять при температурах 100 – 180°С протягом 8 – 24 год. Продукти твердіння відрізняються високою механічною міцністю, хорошими електричними властивостями, тепло- і хімічною стійкістю. Такі твердники застосовують у складі зв'язуючих для багатокомпонентних пластиків.

Для гарячого твердіння ЕО з молекулярною масою більше 1000 застосовують синтетичні смоли – феноло-формальдегідні (резольні і

новолачні), мочевино- і меламіно-формальдегідні. Твердники цього типу використовуються у складі лакофарбних матеріалів, клеїв і зв'язуючих.

Для твердіння ЕО по механізму полімеризації найширше застосовують триетаноламін, триетаноламінотитанат, кислоти Льюїса та ін. Епоксидні композиції з полімеризаційними твердниками відрізняються підвищеною адгезією до металів і скла. Їх використовують як клеї і зв'язучі для багатокомпонентних пластиків.

Також до складу багатокомпонентного ЕП, крім власне полімеру, входять наповнювачі, стабілізатори, пластифікатори, згущувачі, тиксотропні добавки та інші компоненти, що виконують певні функції.

Вибір основних компонентів волокнистих ЕП визначається необхідними функціональними вимогами, експлуатаційною надійністю цих композитів, сумісністю компонентів, технологічністю переробки, доступністю і вартістю.

Армуючі волокнисті напівфабрикати (АВП) є проміжними матеріалами, що містять задану кількість волокнистого наповнювача і полімерної матриці. АВП є зручною випускною формою напівфабрикатів. На їх основі різними методами переробки одержують композиційні матеріали і вироби самої різної форми, що і зумовило їх детальний опис.

Основні види АВП залежать від виду використовуваного АВН: премікси і волокніти, препреги, які із заздалегідь доданими фарбниками або іншими компонентами можуть зберігатися до їх подальшої переробки в композити практично необмежений час.

АВП з термореактивними матрицями виготовляють на основі олігомерів термореактивних смол, не повністю затверділих і тому текучих при нагріванні (фенолоформальдегідних, поліефірних, епоксидних й ін.) з додаванням порошкоподібних наповнювачів, фарбників, змащуючих речовин (для виключення прилипання до прес-форм).

1.1.3. Типовий технологічний цикл одержання орієнтованих волокнистих композиційних матеріалів

Приготування епоксидної (просочувальної або заливочної) композиції (ЕЗ) власне включає змішування ЕО, модифікованої відповідними добавками для додання композиції певних фізичних або механічних властивостей, поєднання ЕО з тверднучою системою і гомогенізацію одержаної композиції, яка надалі використовується для поєднання з армуючими наповнювачами.

У свою чергу, підготовка армуючого наповнювача, як правило, включає різні види енергетичної (наприклад, сушку) і хімічної обробки його поверхні для поліпшення поєднання зі зв'язуючим. Структура і форма використовуваного армуючого наповнювача багато в чому визначають вибір методу виготовлення заготовки виробу.

Особливістю виготовлення виробів із багатокомпонентних полімерних матеріалів полягає в тому, що матеріал і виріб у більшості випадків виготовляються з початкових компонентів одночасно. Для створення виробів з необхідними експлуатаційними властивостями вибрані методи і режими

переробки повинні забезпечувати необхідну монолітність матеріалу, необхідний вміст, орієнтацію і рівнонапруженість армуючого наповнювача.

Основні параметри процесів одержання епоксидних композитів – це *тиск, температура і час*. Тиск забезпечує ущільнення матеріалу і створення виробів заданої форми. Температурно-часові режими одержання деталей і виробів визначаються протіканням в композитному матеріалі фізичних (релаксація) і хімічних (твердіння і зшивання) процесів. Крім того, тривалість технологічного процесу залежить від швидкості прогрівання або охолодження матеріалу, який переробляється, що визначає вирівнювання температури по його товщині.

Одержання заготовки виробу з полімерних матеріалів, армованих безперервними ВН (головним чином нитками, джгутами, ровінгами, стрічками, тканинами, трикотажними матеріалами), здійснюють методами пошарового викладення, намотування, методом плетіння або ткацтва, а також комбінованим методом.

1.1.4. Особливості технології одержання препрегів

При виготовленні препрега на основі тканин або склотканини, сіток і т.п., матеріал надходить з розмотувального пристрою, розгладжується, пропускається через ванни з ПЗ, ретельно віджимається за допомогою системи спеціальних прецизійних валів, висушується в спеціальних сушарках, а потім змотується в рулон або розрізається на листи заданого розміру.

Проміжною стадією одержання препрегів є технологічний процес просочування однонаправлених або тканих ВН розчинами ПЗ (див. рис. 1.1). Залежно від призначення одержуваних препрегів, просочування тканин здійснюється спеціальними епоксидними або фенолоформальдегідними зв'язуючими, розбавленими ацетоном, спиртом та ін. розчинниками.

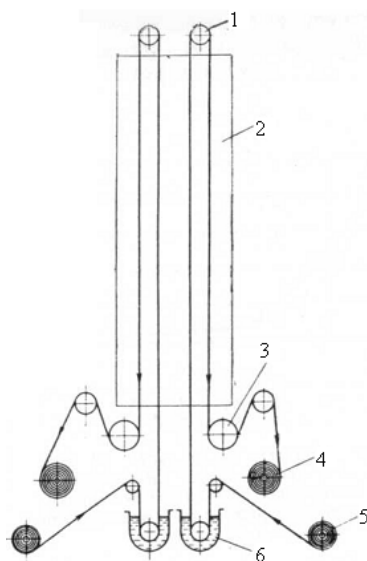


Рис. 1.1. Принципова схема процесу просочення орієнтованих волокнистих та тканих наповнювачів ПЗ

Просочування здійснюють на машинах періодичної або безперервної дії. ВН (тканина, ровінг, джгут) 5 з рулону ведучим валом 3 подається із заданою швидкістю в просочувальну ванну 6, куди безперервно або періодично поступає ПЗ, що містить розчинник (спирт, ацетон й ін.) для зниження в'язкості ПЗ.

Виходячи з просочувальної ванни 6, армуючий ВН 5 із заданим (дозованим) шаром ПЗ піднімається вгору в сушильну частину 2 просочувально-сушильної машини.

Обігнувши верхній перевалочний вал 1, армуючий ВН 5 знов повертається в сушильну частину 2 просочувально-сушильної машини, і потім через ведучий вал 3 подається на приймальний механізм (бобіну) 4. Тут готовий наповнювач згортається в щільний рулон для остаточного формування.

Технологічний процес дозування має на меті досягнення певної (наперед заданої) величини вмісту ПЗ у просоченому ВН. Протікання цього процесу залежить як від властивостей ВН, так і від властивостей просочувального розчину, а також від конструкції пристроїв для просочування і дозування. Останні багато в чому визначають сили, що впливають на просочувальний розчин і спонукають його до руху всередину наповнювача.

Забезпечення певного вмісту ПЗ в наповнювачі, що просочився, є не менш важливим, ніж рівномірний його розподіл по перетину і довжині наповнювача. Воно може бути досягнуте точним віджимом насиченого просочувальним розчином наповнювача. Однак досяжний ефект віджиму обмежений, з однієї сторони, можливостями віджимного вузла, а з іншою – насиченістю ВН.

Необхідний вміст ПЗ у наповнювачі можна забезпечити також точним регулюванням в'язкості (варіюванням вмісту розчинника) просочувального розчину в поєднанні з певною швидкістю проходження наповнювача через просочувальний пристрій (швидкістю протягування).

У технологічних процесах просочення і сушіння полотна суворо контролюються в'язкість і кількість наносимого ПЗ, сила натягнення полотна, температура і тривалість сушіння, кількість летючих речовин й ін. параметри [2].

Точне дотримання встановленої швидкості руху просоченого ВН і температури в сушильній частині просочувально-сушильної машини дозволяє забезпечити одержання безперервних препрегів з визначеним, заздалегідь вибраним співвідношенням між летючими компонентами і розчинною частиною ПЗ.

Одержані препреги надалі піддають площинному або фасонному формуванню. Однак після формування виробів відбувається їх усадка, і, як наслідок, зменшення об'єму при охолодженні і кристалізації, так і особливо при твердінні реактопластів. Неповнота цих процесів може призводити до подальших усадкових явищ і викривлення готових виробів з ПКМ.

1.2. Методи модифікації рідких епоксидних композицій

Основна тенденція промисловості ПКМ в даний час полягає не стільки в розробці нових полімерів, скільки в модифікації відомих матеріалів, що використовуються для їх виготовлення [10]. Модифікація полягає в цілеспрямованому регулюванні структури і пов'язаних з нею властивостей полімеру на різних рівнях технологічного процесу, що і знайшло віддзеркалення в даному посібнику.

Метою модифікації є поліпшення технологічних і експлуатаційних характеристик епоксидних композитних матеріалів: підвищення життєздатності, зниження в'язкості, поліпшення деформаційно-міцнісних властивостей, тепло-, біо- і хімічної стійкості, підвищення діелектричних властивостей, зниження горючості, вдосконалення економічних показників (скорочення витрати ЕО, зменшення їх вартості, утилізація відходів виробництва).

Існуючі методи модифікації розподіляються на три основні групи: хімічні, фізико-хімічні і фізичні. Використовується і комбінація цих методів, які окремо описуються нижче.

1.2.1. Хімічна модифікація

Хімічна модифікація проводиться шляхом зміни хімічної будови олігомера, варіюванням типа твердника, введенням в систему реакційноздатних добавок, вступаючих у хімічну реакцію з молекулярною сіткою.

Методи хімічної модифікації можна класифікувати таким чином [10]:

- 1) модифікація, заснована на хімічному перетворенні вже синтезованих макромолекул;
- 2) модифікація на стадії синтезу полімеру.

Хімічна модифікація полімерів здійснюється шляхом уведення до складу макромолекул невеликих фрагментів іншої природи. Зміна хімічної природи олігомерів і твердників дозволяє збільшувати довжину молекулярного ланцюга олігомера і твердника, варіювати будову міжвузлових ділянок затверділої системи, модифікувати кінцеві групи макромолекул олігомера, змінюючи тим самим макроскопічні властивості ЕП.

Уведення реакційноздатних добавок, здатних вступати в хімічну реакцію з полімером, дозволяє в широкому діапазоні регулювати фізико-механічні властивості ЕП, теплостійкість, стійкість до старіння й ін.

1.2.2. Фізико-хімічна модифікація

Найширше застосовуються фізико-хімічні методи модифікації структури епоксидних полімерів шляхом регулювання складу епоксидних композитів (введенням твердих нерозчинних наповнювачів, інертних пластифікаторів, розчинників, стабілізаторів, легуючих добавок, ПАР й інших модифікаторів),

внаслідок чого можливе одержання матеріалів із заданим комплексом експлуатаційних властивостей [10].

Особливо слід відзначити наповнення, оскільки воно є найбільш широко вживаним і високоефективним методом направленою регулювання структури і властивостей ЕП, що дозволяє в оптимумі підвищити показники механічної міцності і жорсткості, хімічній стійкості, теплостійкості, діелектричних властивостей і т.д.

У загальному випадку під наповненням полімерів розуміють поєднання полімерів з твердими і/або газоподібними речовинами, які відносно рівномірно розподіляються в об'ємі композиції і мають чітко виражену межу розділу з безперервною полімерною фазою (матрицею).

По своїй дії наповнювачі розподіляють на активні, які утворюють міцні негідролізуємі хімічні зв'язки з ЕП, що приводить до підвищення експлуатаційних властивостей матеріалу, і неактивні (інертні), використовувані переважно для скорочення витрат зв'язуючого.

Для одержання наповнених полімерних композицій в більшості випадків застосовують тверді тонкодисперсні наповнювачі з частками сферичної (скляні мікросфери, золи-уносу), зернистої (сажа, кремнезем, деревна мука, крейда, каолін), пластинчастої (тальк, графіт, слюда), голчастої форми (оксиди, солі, силікати), а також ВН (бавовна, скло,- орґано,- вуглецеволокно, азбест, целюлоза).

Малонаповнені (ступінь наповнення $v = 0 - 0,3$) композити володіють високими значеннями деформативності і ударної в'язкості, але низькою статичною міцністю, тоді як високонаповнені ($v = 0,3 - 0,7$) конструкційні композиційні матеріали володіють високими показниками жорсткості і міцності при стисненні по відношенню до ненаповненого полімеру.

Проте такі композити відрізняються високою крихкістю і малою граничною деформацією руйнування [10].

1.2.3. Фізична модифікація

Разом з вищеописаними методами широко застосовуються фізичні методи модифікації ЕП. До них відносяться: термічна обробка, модифікація променевими методами, модифікація вакуумно-компресорною обробкою, періодичною деформацією, обробка полімерів в електричних і магнітних полях [28].

Фізичну модифікацію можна здійснювати на різних стадіях одержання, переробки і застосування полімерів: при синтезі, на стадії переробки полімеру у виріб, при обробці готового матеріалу до або під час його використання в певних умовах. Часто фізичну модифікацію застосовують спільно з хімічними або фізико-хімічними методами модифікації полімерів.

Одним з ефективних методів підвищення експлуатаційних властивостей епоксидних матеріалів є термообробка. Термообробка істотно впливає на молекулярну рухливість, структурну впорядкованість, швидкість і глибину

твердіння, що спричиняє поліпшення фізичних властивостей епоксидних матеріалів.

Особлива увага приділяється вибору режимів твердіння ЕК. Основними параметрами при цьому є температура і тривалість твердіння, а також швидкість нагрівання і охолодження. Вибір температури твердіння залежить від типу ЕО і вживаного твердника. Епоксидні матеріали, затверділі при підвищених температурах, відрізняються підвищеною міцністю і жорсткістю, що пояснюється зміною надмолекулярної структури ЕО [10, 25].

Температура твердіння здійснює істотний вплив на вид і розмір надмолекулярних утворень у полімері. Так, з підвищенням температури унаслідок інтенсифікації теплового руху молекул зменшуються розміри асоціатів і час їх життя, що позначається на зменшенні розміру глобул ЕП. У свою чергу, від розміру глобул залежить густина сітки, а, отже, і параметри пружних властивостей полімерів.

Полімери з дрібноглобулярною структурою відрізняються більшою міцністю, оскільки зменшення розміру глобул підвищує вірогідність хімічної і фізичної взаємодії молекул за рахунок функціональних груп, розташованих на поверхні [25]. Збільшення глибини твердіння приводить до зсуву температури силювання полімерів в ділянку вищих температур. При цьому істотно знижується час твердіння, що може значно прискорити одержання епоксидних матеріалів.

Також можлива температурна обробка вже затверділих полімерів. При цьому відбувається зменшення числа функціональних груп ЕО і твердника, що не прореагували, унаслідок дозатвердіння полімеру, збільшується глибина твердіння, що приводить до підвищення експлуатаційних характеристик епоксидних матеріалів [4, 12].

Значний вплив на структуру і властивості епоксидних матеріалів здійснює їх модифікація періодичною деформацією. До цього методу модифікації відносяться УЗ- і вібраційна обробка. УЗ-дія розглядається як один з шляхів вдосконалення технології полімерних матеріалів, особливо на стадії поєднання складових композиту і формування його структури. Під дією УЗ змінюються умови гомогенізації суміші, її в'язкість, час релаксації і кінетика твердіння ЕК.

Ефективна УЗ-обробка дозволяє підвищити деформаційно-міцнісні і адгезійні характеристики затверділих матеріалів, знизити рівень залишкових напружень, збільшити довговічність, до того ж значно скоротити час твердіння [10]. Цими чинниками і обумовлений вибір УЗ як домінуючого методу фізичної модифікації волокнистих епоксидних полімерів на основних стадіях їх одержання.

Ефективним методом підвищення експлуатаційних характеристик епоксидних композитів є також віброобробка, тобто низькочастотна обробка. Під дією низькочастотних коливань різко знижується в'язкість композицій, поліпшуються умови їх гомогенізації і переробки. Вібраційна дія на олігомер перед його твердінням приводить до отримання менш дефектної і більш впорядкованої структури, що сприяє зростанню міцності полімерів.

Достатньо широко використовується обробка полімерів в магнітному полі [30]. Під дією магнітного поля знижується в'язкість полімерної суміші, підвищується її однорідність. В результаті утворення більш впорядкованої структури затверділих композицій підвищується їх міцність, а також ряд інших експлуатаційних характеристик.

Аналогічні результати дає радіаційне твердіння ЕП [31]. Успішно застосовуються методи модифікації низькотемпературною і електротермічною обробкою, ультрафіолетовим і інфрачервоним випромінюванням тощо [31].

На практиці для надання матеріалам ряду спеціальних властивостей часто використовується комбінація декількох методів фізичної модифікації одночасно з іншими методами модифікації.

1.3. Обґрунтування застосування ультразвукових коливань для прискорення технологічних процесів у рідких середовищах

Як відомо, сучасні промислові технології найбільш часто ґрунтуються на реалізації гетерогенних процесів, що протікають між двома або кількома неоднорідними середовищами в системах «рідина – рідина» і «рідина – тверде тіло» [302], які, стосовно до полімерних композиційних матеріалів, трансформуються в систему «рідка полімерна матриця – твердий волокнистий наповнювач (ВН)».

При цьому застосування механічних коливань УЗ-діапазону, або ультразвукових коливань (УЗК), є одним з найбільш перспективних засобів фізичного впливу на рідкі або тверді компоненти, що використовуються в хімічній технології для інтенсифікації ряду технологічних процесів [10, 46, 282].

Вплив пружних коливань звукового та УЗ-діапазонів частот на рідині дозволяє широко використовувати ці коливання для інтенсифікації таких процесів, як диспергування, емульгування та одержання суспензій, масообмін, змішування різних компонентів, деемульгування, кристалізація, полімеризація і деполімеризація, для препарування об'єктів з кристалічних, порошкоподібних, волокнистих й інших речовин при електронно-мікроскопічних дослідженнях, при виробництві композиційно-волокнистих полімерних матеріалів і в ряді інших технологічних процесів [46, 282].

При цьому швидкість протікання більшості гетерогенних процесів у звичайних умовах дуже мала і в першу чергу визначається величиною поверхні дотику реагуючих компонентів (див. рис. 1.2 [303]).



Рис. 1.2. Класифікація основних механізмів прискорення процесів в гетерогенних середовищах

УЗ-коливання забезпечують понадтонке диспергування (як правило, не реалізоване іншими методами), збільшуючи міжфазну поверхню реагуючих елементів [18]. Таким є один з головних механізмів інтенсифікації процесів в рідких середовищах. Виникаюча під дією УЗК у рідині кавітація і супроводжуючі її найпотужніші мікропотоки, звуковий тиск і звуковий вітер впливають на прикордонний шар і «змивають» його. Таким чином, усувається опір переносу реагуючих речовин та інтенсифікується технологічний процес [18, 46].

Найбільш цікавими з гетерогенних процесів є процеси УЗ-емульгування (або диспергування рідин у рідинах) і диспергування (одержання тонкодисперсних суспензій). Ці процеси пов'язані зі збільшенням поверхні

взаємодії і тому лежать в основі інтенсифікації безлічі інших технологічних процесів.

Відомо, що висока ефективність УЗ-технологій в рідких середовищах, як правило, обумовлена наступними основними факторами [18, 46]:

1) Умови введення УЗК з коливальних систем за допомогою металевих робочих інструментів (хвилеводів або пластин) у рідкі середовища є найбільш сприятливими в порівнянні з уведенням УЗК в інші, наприклад, в газові середовища. Це обумовлено тим, що питомий хвильовий опір рідких середовищ значно більший (для води – в 3500 разів), ніж у газів, і тому при однакових амплітудах коливань робочого інструмента коливальної системи в рідину випромінюється велика потужність [304–305].

2) У рідких середовищах виникає і протікає специфічний фізичний процес – УЗ-кавітація, що забезпечує максимальні енергетичні впливи як на самі рідини, так і на тверді тіла, що знаходяться в рідинах [46, 302]. Аналогічного по ефективності впливу фізичного процесу немає ні в твердих тілах, ні в газових середовищах. У свою чергу, виникаюча УЗ-кавітація породжує велику кількість ефектів другого порядку, які також забезпечують інтенсифікацію протікаючих відбуваються технологічних процесів.

Ці обставини привели до того, що УЗ-вплив отримав найбільш широке поширення при реалізації технологічних процесів, пов'язаних з рідким станом реагентів. Нижче розглянуті деякі особливості реалізації процесів, що прискорюються під впливом УЗК у рідких середовищах.

1.3.1. Ультразвукова кавітація як чинник прискорення процесів у рідких середовищах

Як відомо, УЗ-кавітація є основним ініціатором фізико-хімічних процесів, що виникають в рідині під дією УЗ [306]. Вона реалізується за рахунок трансформації низької щільності енергії УЗ у високу щільність енергії поблизу і всередині парогазової бульбашки [18, 46].

Власне кавітація – це процес утворення в рідині пульсуючих бульбашок (каверн, порожнин), заповнених паром, газом або їх сумішшю. В УЗ-хвилі під час напівперіодів розрідження виникають кавітаційні бульбашки, які різко закриваються після переходу в область підвищеного тиску, породжуючи, в свою чергу, сильні гідродинамічні течії в рідині, а також інтенсивне випромінювання акустичних хвиль. При цьому в рідині відбувається руйнування поверхонь твердих тіл, що межують з кавітуючою рідиною.

При впливі на рідину УЗК малої інтенсивності УЗ-хвиля, проходячи через рідину, створює зони стиснення і зони розрядження, мінливі місцями в кожен напівперіод хвилі. При цьому частки середовища коливаються з малими амплітудами A (частки мікрометра) і великими прискореннями (порядку $10^5 \cdot g$). Знакозмінний тиск P , що виникає при цьому, можна знайти так [18, 304 – 305]:

$$P = \sqrt{\rho \cdot c \cdot I} \cdot 4,6 \cdot 10^{-3},$$

де c – швидкість поширення УЗ в середовищі [м/с],

I – інтенсивність УЗ [Вт/см²],

P – тиск [Па],

ρ – густина (чи щільність) озвучуваної рідини (або середовища) [кг/м³].

При збільшенні інтенсивності I до 1 Вт/см² починає з'являтися порушення однорідності рідини. У фазі розрядження (зниженого тиску) в найбільш слабких місцях починається виділення розчинених газів з утворенням, як правило, однієї долгоживучої бульбашки, яка стабілізується моношаром органічних речовин і лінійно коливається щодо свого рівноважного радіуса з частотою УЗ. При цьому максимальна амплітуда A спостерігається для резонансних для даної частоти f бульбашок.

Подальше підвищення інтенсивності до 1,5 Вт/см² приводить до порушення лінійності коливань стінок бульбашок. Починається стадія стабільної кавітації і пухирець сам стає джерелом УЗК: гармонік з частотою nf_0 , де f_0 – основна (резонансна) частота, $n = 1, 2, 3 \dots$, і субгармонік з частотами $nf_0/2$, $nf_0/3$, $nf_0/4, \dots$, а на його поверхні виникають хвилі, мікроструми та електричні розряди [18, 303, 305].

Четверта стадія, яка виникає при подальшому збільшенні інтенсивності $I > 2,5$ Вт/см², називається стадією нестабільної кавітації. Вона характеризується утворенням швидкозростаючих парогазових бульбашок, які в фазу стиснення миттєво скорочуються в об'ємі та лопаються, тобто настає т. зв. «колапс».

При цьому для різних рідин значення статичного тиску P , при якому утворюється кавітація, знаходиться в межах від 0,1 МПа до 0,39 МПа [18, 304 – 305]. Вищевказане дає можливість подальших досліджень у цьому напрямку, зокрема, шляхом варіації частотних діапазонів, інтенсивності та надлишкового робочого тиску при озвучуванні рідких реактопластичних композицій.

Кавітаційний процес характеризується тим, що в бульбашці відбувається розігрів парогазової суміші до декількох тисяч °К. Причому коливання бульбашки характеризуються високою радіальною швидкістю стінок, що перевищує швидкість звуку (340 м/с), та створюється великий тиск, що перевищує кілька сотень (10^3) МПа. До того ж теоретично ці цифри можуть бути перевищені, і за певних умов можна досягти значень, при яких настануть термоядерні реакції [46].

Коли газова бульбашка лопається, на місці зниклої бульбашки утворюється ударна хвиля. І якщо бульбашка при стисненні мала линзоподібну форму, то між стінками, що зближуються, виникає мікроточечний електричний розряд високої напруги (порядку десятків мільйонів вольт). У результаті розвитку в середовищі всіх стадій кавітаційного процесу виникає складна гідродинамічна картина, що впливає на структуру рідини, і яка обумовлена тим, що осцилюючі бульбашки утворюють хвилі тиску P в середовищі.

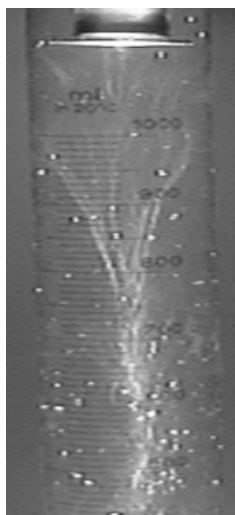
Лопаючі області утворюють ударні хвилі і виникає загальний акустичний тиск УЗ-хвилі [46, 303]. Накладаючись один на один, на бульбашки газу і тверді частинки, ці фактори в об'ємі утворюють неоднорідність тисків P , що породжує швидкі мікропотоки і загальні течії.

Узагальнено фізичні та хімічні ефекти, що мають місце при пульсаціях кожного розглянутого виду парогазових бульбашок, представлені на рис. 1.3 [303]. При цьому найбільший внесок у різноманіття ефектів, показаних на рис. 1.3, вносять саме лопаючі кавітаційні бульбашки.

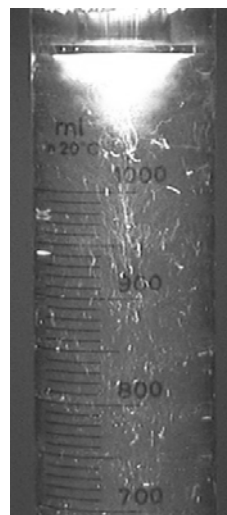


Рис. 1.3. Класифікація основних фізичних і хімічних ефектів, що виникають при пульсаціях парогазових бульбашок під час кавітаційного впливу [303]

Отже, при реалізації технологічних процесів, які інтенсифікують УЗК, необхідно створювати умови виникнення саме лопаючих кавітаційних бульбашок [18, 46, 282]. При цьому існує поняття оптимального часу лопання кавітаційної бульбашки. Не менш важливі й інші параметри УЗК, як-то амплітуда A й інтенсивність I , за яких можливо досягти в озвучуваній рідині рівня розвиненої УЗ-кавітації (рис. 1.4, а).



а



б

Рис. 1.4. Процес випромінювання УЗ-енергії в рідину за допомогою концентраторів УЗК (фотографії отримані за допомогою цифрової відеозйомки):
 а — інтенсивність низькочастотних УЗК $I = 18 \text{ Вт/см}^2$;
 б — інтенсивність низькочастотних УЗК $I = 28 \text{ Вт/см}^2$

Так, наприклад, мала амплітуда A УЗК випромінюючої поверхні УЗ-приводів, мале число періодичних коливань кавітаційних бульбашок, і, відповідно, їх малі розміри не дозволяють створювати інтенсивні мікротечії у всьому об'ємі технологічної ємності (ванни) для озвучування.

У даному випадку роль мікротечій при озвучуванні рідини незначна. Тому цей варіант доцільно використовувати для процесів приготування (гомогенізації) рідин у вигляді реактопластичних композицій, а також, як показали проведені комплексні дослідження [282], у вигляді контактної УЗ-обробки поверхні ще непросоченого ВН (з нанесеним на його поверхню шаром зв'язуючого) перед його просоченням і УЗ-дозування вмісту реактопластичного зв'язуючого в просякнутому ВН.

При іншому варіанті озвучування (за допомогою застосування концентраторів УЗК) може досягатися збільшення амплітуди A УЗК (до 50 мкм) та інтенсивності I (до 100 Вт/см^2). Однак ефективно ввести в рідину УЗ-хвилю такої інтенсивності неможливо [18, 303 – 304], хоча при інтенсивності УЗК до 20 Вт/см^2 ефективність введення УЗ-енергії в низьков'язку рідину (воду) ще досить велика (рис. 1.4, а).

При поширенні в рідкому середовищі УЗ-хвилі великої інтенсивності під впливом кавітаційного поля каверн у місцях розрядження (негативний парціальний тиск) виникає розрив суцільності рідкого полімерної середовища з утворенням кавітаційних порожнин, заповнюваних парами навколишнього полімерного середовища.

Однак при подальшому збільшенні інтенсивності УЗК (більше 20 Вт/см²) на випромінюючій поверхні УЗ-приводу утворюється яскраво виражений двофазний парогазовий шар (рис. 1.4, б), який за рахунок поглинання і розсіювання УЗ-енергії виконує роль своєрідного екрана.

Цей екран перешкоджає проходженню в рідину УЗК. Різко зменшений опір навантаження призводить до неузгодженості системи «резонансний УЗ-привід – технологічне рідке середовище» і до падіння ефективності введення в рідину УЗК.

Підвищена в порівнянні з першим варіантом озвучування інтенсивність I УЗК за другим варіантом озвучування приводить до збільшення амплітудного значення тиску P_a і перетворення кавітаційних бульбашок в пульсуючі. Останні встигають збільшуватися до видимих розмірів, що дозволяє візуально спостерігати кавітаційні тяжі, які відходять від випромінюючої поверхні УЗ-приводу в об'єм рідини (рис. 1.4, а).

Таким чином, з вищенаведеного випливає, що в рідині виникають такі фізико-хімічні явища, як акустична кавітація, інтенсивне перемішування, змінний рух частинок, інтенсифікація тепло- і масообмінних процесів.

Супутніми чинниками тут є ефекти диспергування в системі «тверде тіло – рідина», «рідина – рідина» (одержання суспензій, емульсій, селективне руйнування клітин і мікроорганізмів у суспензіях), розшарування по відносній масі і розміру зважених в рідкому середовищі твердих частинок, коагуляція.

Вплив УЗ з частотою 20–100 кГц характеризується поділом молекул та іонів з різною масою, спотворенням форми хвилі, появою змінного електричного поля, капілярно-акустичних і теплових ефектів, а також активацією дифузії. Тут проявляються супутні ефекти, зокрема, стає можливим одержання концентрованих інгаляційних аерозолів [305].

1.3.2. Протікання звукохімічних та механохімічних реакцій під дією ультразвуку

Під дією УЗ-кавітації також прискорюються реакції механохімічного походження, що мали місце в озвучуваному середовищі до впливу на нього УЗ.

Одночасно ініціюються специфічні звукохімічні реакції, які без УЗ не можуть бути здійснені, і в основі яких лежить механізм розриву хімічних зв'язків [306].

Таким чином, виникнення кавітації може привести до початку хімічної реакції. Особливо це помітно у воді та інших полярних розчинниках. Звукохімічні реакції в процесі кавітації в рідині дозволяють змінити просторову орієнтацію, властивості молекул, деформувати і рвати міжмолекулярні ланцюжки на окремі фрагменти.

У цьому відношенні звукохімічні явища є одним з видів механохімічних реакцій, які можуть проявлятися в такий спосіб. У середовищі можуть спостерігатися люмінесценція, ерозія, поява активних радикалів, дисоціація молекул. Дуже часто спостерігається поява надпериксидів, периксидів водню,

іонів азотної і азотистої кислот, комплексів типу $(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{O}_2)$ $(\text{OH}\cdot\text{O}_2)$, гідратованих електронів.

У свою чергу, утворювані речовини можуть дати початок звукохімічним реакціям у парогазовому середовищі кавітаційної області або навіть у рідкому середовищі. Тоді утворювані продукти дифундують у рідину, де і вступають в реакції.

Під дією УЗ прискорюються реакції механохімічного походження, що мали місце в незвученому середовищі. Одночасно ініціюються специфічні реакції, які без УЗ не можуть бути здійснені, і в основі яких лежить механізм розриву хімічних зв'язків [305, 306].

Таким чином, виникнення кавітації приводить до початку хімічної реакції. Особливо це проявляється у воді і в полярних розчинниках. Основним типом протікаючих тут реакцій є окислювально-відновні реакції [306]. У фазі лопання бульбашки відбувається електронний пробій.

Всі хімічні реакції починаються з певного порогу, що збігається з початком кавітації. Спочатку вихід продуктів реакції пропорційний питомій потужності і часу озвучування, а після перевищення деякого значення інтенсивності швидкість звукохімічної реакції різко зменшується. Це пояснюється тим, що при високих інтенсивностях УЗ зростає максимальний розмір бульбашок і вони не встигають лопатись за напівперіод хвилі [46, 306].

Слід зазначити, що утворення звукохімічних процесів було відкрито більше 70 років тому. Проте до цих пір немає єдиної думки щодо природи первинного акту звукохімічного процесу.

Незважаючи на це, основні фактори, що впливають на швидкість таких реакцій, встановлені досить точно. Серед останніх слід відзначити насамперед такі [303, 306]:

- інтенсивність УЗ-енергії, що приходить на одиницю площі випромінювача в озвучуваному середовищі;
- усі реакції починаються з певного порогу інтенсивності УЗК, і цей поріг завжди збігається з початком кавітації, а при перевищенні певного порогу інтенсивності швидкість реакцій різко убиває;
- частотний діапазон: на низьких частотах кавітація починається при менших інтенсивностях і, відповідно, реакції протікають при менших інтенсивностях;
- швидкість хімічної реакції визначається швидкістю утворення і витрачання радикалів (з практики відомо, що лопання одного кавітаційного пухирця приводить до утворення від 10000 до 100000 пар радикалів [306], що набагато більше, ніж їх утворюється при іонізуючому випромінюванні або при фотолізі);
- вплив УЗК різних частот на швидкість реакцій (встановлено, що виникнення кавітації в будь-якому діапазоні частот призводить до виникнення хімічних ефектів).

1.3.3. Процеси деполімеризації і полімеризації полімерів під дією ультразвуку

Дія УЗ-хвиль на полімери та ініціювання полімеризації мономерів було відкрито ще в тридцятих роках минулого століття. Зокрема, було показано, що при дії УЗ зменшується в'язкість розчинів багатьох макромолекул: крохмалю, желатини, каучуку, агар-агару, гуміарабіку. Виявлено також підвищення відновної активності параформ-альдегіду до аміакату срібла внаслідок утворення альдегіду [306].

В останні роки виявлено, що в розплавах полімерів під дією УЗ-хвиль [306] виникає механодеструкція. Крім того, спостерігається диспергування наповнювача в полімерній композиції і поліпшується рівномірність його розподілу [282].

Було встановлено, що механодеструкція полімеру пов'язана з виникненням під дією акустичних коливань кавітації у в'язкому розплаві полімеру.

Одночасно спостерігалися окислювально-відновні реакції. Досліджені полімери володіли схильністю до утворення гелів і холодців; для них характерно виникнення тиксотропного зрідження під дією УЗ так само, як і при звичайному струшуванні.

Однак помітну роль у тиксотропному зрідженні можуть грати і кавітаційні процеси, так як при підвищеному тиску або у вакуумі під дією УЗ, коли утруднюється пульсація і розщеплення бульбашок, спостерігається лише невелике утворення рідини на поверхні.

При УЗ-опроміненні розчинів желатини, каучуку і деяких інших полімерів спостерігалось зменшення в'язкості, яка після виключення УЗ знову частково підвищувалася. Крім подолання енергії ван-дер-ваальсових взаємодій при зміні структурної в'язкості, вплив УЗ-хвиль призводить до розриву макромолекул [306].

При різних вихідних молекулярних масах полістиролу $(850; 350; 195) \cdot 10^3$ молекулярна маса кінцевого продукту після тривалого впливу УЗ поступово наближається до деякого мінімального значення $30 \cdot 10^3$, що можна пояснити руйнуванням головним чином макромолекули з найбільш довгими ланцюгами.

Ефект розщеплення макромолекул в акустичному полі, в результаті кожного акту якого в розчині виникають два радикала, можна використовувати для ініціювання полімеризації сполук з подвійним зв'язком (або інших речовин, здатних реагувати з радикалами з утворенням макрорадикалів зростаючої довжини) [303, 306].

В даний час успішно застосовують метод ініціювання ланцюга механодеструкції макромолекул УЗ для одержання щеплених і блок-сополімерів. Також здійснювалася механохімічна сополімеризація в розчинах, що містять суміш полістиролу та метилметакрилату, полібутадієну і стиролу, полібутадієну і метилметакрилату, полівінілхлориду та стиролу [306].

Дослідження кінетики УЗ-механодеструкції полімерів і сополімеризації дозволило встановити ряд важливих закономірностей цих процесів, зокрема те,

що при УЗ-обробці розчину, що містить стирол і полівінілхлорид, в присутності достатньої концентрації інгібітора (*n*-бензохинона) сополімеризація повністю пригнічується.

Що стосується аспекту полімеризації полімерів при УЗ-впливі, то перш за все необхідно відзначити одну особливість властивостей озвучуваних рідких середовищ, які є вязкотекучими, так званими неньютоновскими (а саме псевдопластичними) рідинами [1, 10, 12]. Їх в'язкість залежить не тільки від природи речовини і температури, як в ньютонівських рідинах, але і від інших факторів, наприклад, товщини шару.

Деякі реологічні криві, що характеризують залежність в'язкості η від швидкості зсуву, показані на рис. 1.5.

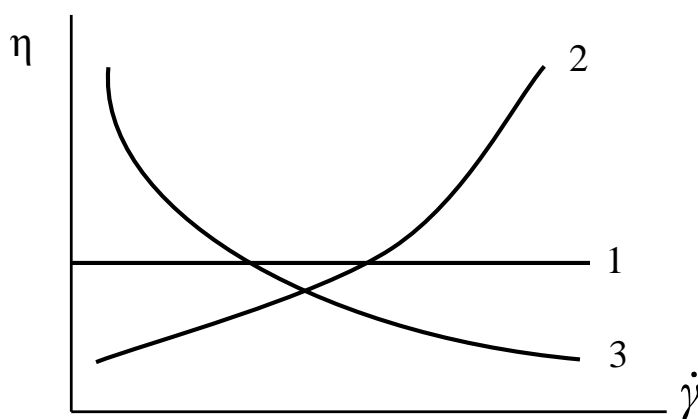


Рис. 1.5. Реологічні криві рідин:

- 1 – для ньютонівської рідини;
- 2 – для неньютонівської ділатантної рідини;
- 3 – для неньютонівської псевдопластичної рідини

Іншим проявом незвичайних властивостей псевдопластичних рідин є зменшення їх в'язкості η із збільшенням швидкості зсуву. Цей ефект характерний для розчинів більшості полімерів і пояснюється тим, що зі збільшенням швидкості течії асиметричні частки поступово орієнтуються. В результаті в'язкість рідини убуває доти, поки зберігається можливість все більш повної орієнтації.

Ряд дослідників вивчало полімеризацію стиролу та інших мономерів в УЗ-полі за присутності різних ініціаторів. Зокрема, було встановлено [306], що швидкість утворення полістиролу під дією УЗК з частотою 15 кГц і 500 кГц зростає в 2 рази.

Замість безперервного опромінення УЗ виявилось можливим короткочасно впливати УЗ-хвилями на початковій ділянці кінетичної кривої, відповідній індукційному періоду.

При попередньому емульгуванні стиролу у воді за допомогою УЗ (18 кГц, 1000 Вт/см²) протягом 0,5 – 1,0 хв збільшується швидкість полімеризації на початковій ділянці кінетичної кривої, а вихід полімеру зростає від 65% до 80%.

При цьому природно пояснити прискорення реакції та утворення більш великих полімермономерних сферичних частинок в зразках, оброблених УЗ, тривіальними причинами: високою дисперсністю вихідної емульсії і більш рівномірним розподілом ініціатора та емульгатора [306].

Однак слід зазначити, що досі були досліджена лише обмежена кількість режимів звукової і низькочастотної УЗ-обробки рідких реактопластичних композицій і УЗ-обробки ними ВН.

Проведені дослідження [282] показали, що доцільним є комплексне застосування УЗ-обробки для поліпшення якості гомогенізації неоднорідних систем у складі рідких реактопластичних композицій і ВН, скорочення часу їх твердіння, стабілізації вмісту рідких реактопластичних композицій у просякнутому ВН та підвищення фізико-механічних властивостей одержуваних затверділих ПКМ.

Реалізація цього підходу, зокрема, може привести до варіації частотних діапазонів озвучування і тиску при виготовленні широкого спектру реактопластичних ПКМ.

Крім того, внаслідок високої в'язкості рідких реактопластичних композицій процес видалення повітря та інших газів з капілярно-пориної структури ВН йде повільно, а наявний газ повністю не видаляється. Цьому також сприяє недостатньо високий ступінь гомогенізації рідкої полімерної системи.

У результаті цього знижуються експлуатаційні характеристики кінцевих ПКМ. Тому в процесах одержання виробів з ПКМ актуальний вибір інтенсифікуючих методів впливу (наприклад, УЗ), особливо на стадії поєднання складових компонентів композиту і формування його структури.

Також внаслідок ефективної УЗ-дії змінюються умови гомогенізації полімерної суміші, її в'язкість, час релаксації і кінетика твердіння рідких реактопластичних композицій. Тому ефективна УЗ-обробка дозволяє також підвищити деформаційно-міцнісні і адгезійні характеристики одержуваних ПКМ, знизити в них рівень залишкових напружень і збільшити їх довговічність [282].

Підходи до патентування ефективних технічних рішень, в т.ч. УЗ-обробки ПКМ, описані в [307].

Таким чином, є актуальним аналіз наявних та розробка на їх базі удосконалених процесів і технологічних засобів кавітаційної обробки, які генерують необхідні для конкретних процесів УЗК.

Тому надалі більш детально досліджується саме цей метод при одержанні армованих волокнами реактопластичних полімерних композиційних матеріалів, а також ефективні конструктивно-технологічні схеми реалізуючого його обладнання.

1.4. Аналіз ефективності ультразвукової модифікації рідких реактопластичних композицій

Для здійснення ефективного (оптимального) режиму УЗ-обробки рідини необхідно насамперед обирати ефективні (оптимальні) значення інтенсивності I і частоти f УЗК. Так як більшість УЗ-рідких технологічних процесів пов'язано з УЗ-кавітацією і звукокапілярним ефектом [18–20, 52], то змінюючи умови протікання кавітації, можна підсилювати або послаблювати різні кавітаційні ефекти.

Успішне використання потужного УЗ для фізико-хімічних процесів пов'язане насамперед з рідким станом реагентів [20]. Практичне використання пружних коливань звукового й УЗ-діапазонів частот пов'язане насамперед з фізичними властивостями рідкого середовища, у якому вони поширюються, і тими явищами, які виникають при поширенні цих коливань [51, 52].

Фізико-хімічна дія пружних УЗК в рідині, як правило, виявляється в полях середньої і великої інтенсивності УЗ, коли істотними стають такі ефекти, як УЗ-кавітація, радіаційний тиск і звуковий вітер. При цьому майже всі фізико-хімічні явища, що відбуваються в рідині при проходженні через неї потужних пружних УЗК, в тій або іншій мірі пов'язані саме з явищем *кавітації*.

Останнє обумовлене головним чином з тим, що рідини, легко "переносячи" дуже великі всебічні стиски, є надзвичайно чутливими до розтяжних зусиль. Тому при проходженні фази хвилі, яка створює розрідження в рідкому середовищі, утворюється дуже велика кількість розривів у вигляді дрібних пухирців, що з'являються звичайно в тих місцях, де міцність рідини послаблена.

Як правило, такими місцями є маленькі пухирці газу, частки сторонніх домішок й ін. Ці маленькі порожнини (*кавітаційні пухирці*), які здійснюють пульсуючі коливання, приводять до появи навколо цих порожнин сильних мікротечій і локальної турбулізації середовища.

Після короточасного існування кавітаційні пухирці лопаються під час фази стиснення у хвилі, розвиваючи при цьому великі локальні миттєві тиски, що досягають сотень атмосфер [20, 52].

Виникаючі при лопанні кавітаційних пухирців ударні хвилі призводять до механічних руйнувань поверхні твердого тіла, що в ряді випадків використовується для промислових цілей.

Крім того, при лопанні кавітаційних пухирців спостерігається різке підвищення температури й виникнення електричних розрядів. Це приводить до активації рідини за рахунок появи в ній електричних зарядів, багатих на енергію дисоційованих та іонізованих молекул, а також атомів і вільних радикалів [18].

При цьому необхідна для виникнення кавітації інтенсивність I УЗ залежить від частоти коливань f і властивостей озвучуваної рідини. Тому при застосуванні потужних випромінювачів УЗ, що використовуються в різних технологічних процесах, необхідно контролювати рівень інтенсивності I таким

чином, щоби не відбувалося в озвучуваному середовищі таких небажаних змін, як механодеструкція, хімічні реакції і т.п.

Крім того, рівень інтенсивності I й частоти коливань f повинні відповідати санітарним нормам і вимогам конкретної технології [51].

Що стосується власне фізичної модифікації у вигляді УЗ-обробки полімерних рідких середовищ, то слід зазначити, що вона отримала розвиток тільки наприкінці 20 сторіччя.

Дія вібрації і УЗК [31], поряд з дією електричних і магнітних полів на полімери [28—30], може розглядатись як один із ефективних шляхів фізичної модифікації полімерів, якщо ця дія приводить до позитивних практичних наслідків.

Слід зазначити, що найбільше поширення в УЗ-технології об'ємної обробки рідких середовищ (у досліджуваному випадку ЕО і зв'язуючих на їх основі) отримали два варіанти озвучування (див. рис. 1.5, а, б) у технологічній ємності (просочувальній ванні) [18, 19].

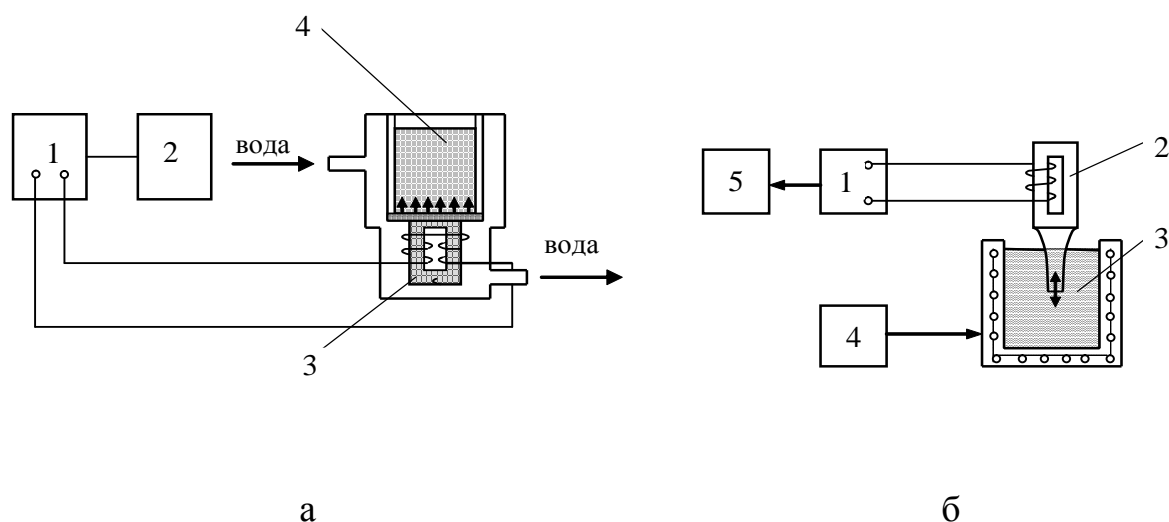


Рис. 1.5. Варіанти озвучування рідких композицій:
а – перший варіант; б – другий варіант

Відповідно до першого варіанту (див. рис. 1.5, а), до дна просочувальної ванни через рухливу мембрану кріпиться магнітострикційний перетворювач – ПМС (або пакет п'єзокерамічних перетворювачів) 3. Із вмиканням УЗ-генератора (УЗГ) 1 проводиться об'ємне озвучування робочого середовища 4. Частоту УЗК контролюють частотоміром 2, а як теплоносіє використовують воду.

Відповідно до другого варіанту (див. рис. 1.5, б), об'ємне озвучування робочого середовища 3 проводиться за допомогою концентратора 2 поздовжніх УЗК, що сполучений безпосередньо з магнітостриктором (або п'єзокерамічним

перетворювачем), який живить генератор 2. Частоту УЗК контролюють частотоміром 5, а амплітуду – візуально за допомогою мікроскопу 4. Як теплоносії також використовують воду (на рис. 1.5, б не показано).

Обидва варіанти озвучування мають як свої переваги, так і недоліки. Так, використання концентратора у другому варіанті дає можливість у порівнянні з першим варіантом озвучування збільшити амплітуду УЗК A (а, отже, і інтенсивність I) у декілька разів, тобто більш активно проводити УЗ-модифікування.

Проте при цьому варіанті озвучування ефективний об'єм полімерної рідини, що озвучується, в силу конструктивних особливостей концентратора і характеру процесу озвучування суттєво зменшується (наприклад, через малість випромінюючої поверхні УЗ-концентратора і значної в'язкості рідких полімерних середовищ, що озвучуються).

У той же час перший варіант озвучування дає можливість збільшити масу наважки полімерної рідини (ЕО), що важливо з точки зору підвищення продуктивності процесу об'ємного озвучування. Одночасно цей варіант характеризується меншими значеннями параметрів УЗ-обробки (зокрема, амплітуди A) у порівнянні із другим варіантом.

Це, в кінцевому підсумку, не дозволяє реалізувати весь потенціал зміцнення затверділих полімерних композицій, який можна отримати при обробці за другим варіантом озвучування. При цьому оптимальні інтервали параметрів УЗ-обробки для кожного варіанту озвучування і марки ЕО (або зв'язуючого на його основі) визначають експериментально-статистичним шляхом.

Таким чином, використання фізичної модифікації у вигляді об'ємного УЗ-впливу, поряд із хімічною модифікацією, відкриває нові можливості для спрямованого регулювання структури і властивостей ЕК. Так, наприклад, відомий спосіб модифікації ЕК під дією магнітного поля [28]. Однак цей спосіб не забезпечує достатньо високих фізико-механічних властивостей і структурної однорідності затверділих ЕК.

Значна ефективність УЗ-обробки рідких епоксидних зв'язуючих, яка змінює не тільки технологічні характеристики зв'язуючих, але й фізичні властивості одержуваних після їх затвердіння сітчастих полімерів, встановлена в результаті ряду досліджень [28, 32]. Так, зокрема, встановлено, що в результаті вібрації відбувається зниження динамічної в'язкості, а також модуля пружності розплавів полімерів [33].

Використання низькочастотної вібрації (6 – 100 Гц) дозволяє знизити в'язкість полімерних систем у десятки разів, але після зняття вібрації в'язкість олігомеру зростає до значення, яке перевершує початкове значення [34].

Чередування вібродії і "відпочинку" призводить до ступінчастого збільшення в'язкості ЕО на 30 – 40%. Проте віброакустична дія в діапазоні частот від 3 кГц до 10 кГц протягом 60 хвилин на ЕО марок ЕД-20 і ЕД-8 також знижує їх в'язкість [35]. Екстремальна залежність в'язкості ЕО марки ЕД-20 у залежності від часу віброобробки τ на середніх УЗ-частотах встановлена в роботі [36], а ефективний час УЗ-дії становив 30 хв.

Дію УЗ на ЕО у суміші з пластифікаторами і наповнювачами було попередньо досліджено в роботі [37]. При цьому залежності в'язкості η , крайового кута змочування θ твердих підложок і інтенсивності віброобробки I як на низьких (100 Гц), середніх (1 кГц), так і на високих (18 кГц) частотах вказаних композицій описувались екстремальними кривими [35 – 41].

Використання УЗ-дії на мікрочастинки-наповнювачі в процесі трансверсального армування полімерних композитів дозволяє значно інтенсифікувати процес армування зв'язуючого при ефективному значенні амплітуди коливань 10 – 15 мкм та зміцнювати затверділе зв'язуюче [42].

Розкид значень (коефіцієнт варіації) міцності оброблених за допомогою УЗ і затверділих ЕК при стисненні може зменшуватись на 40%, ударної в'язкості – на 80%, твердості – на 20%, а для опору зсуву – в 1,5 – 2 рази у залежності від умов обробки [43].

Використання УЗ для обробки ЕК скорочує також час їх твердіння у 2–4 рази, що створює передумови направленої оптимізації технологічних параметрів виготовлення виробів, і в кінцевому результаті дозволяє підвищити продуктивність праці та отримати суттєву економію енергоресурсів.

Аналіз робіт [35, 36] показує, що при вібраційній обробці на частоті 100 Гц відбувається помітний ефект структурної перебудови у досить вузькому часовому інтервалі. Це є небажаним, так як може негативно позначитись на властивостях кінцевого продукту – полімеру.

При обробці на частоті 1 кГц часовий інтервал, в якому здійснюється структурна перебудова, збільшується несуттєво. Очікується, що при збільшенні частот УЗ-обробки шуканий часовий інтервал може досягти прийнятних для технологічних цілей значень. Проте цей частотний інтервал необхідно встановлювати експериментально.

Відомий також спосіб модифікації ЕК шляхом їх УЗ-обробки (акустичної кавітації) [31]. УЗ-обробка різних композицій за цим способом проводилася на невзаємопов'язаних параметрах обробки: фіксованих частотах (20 кГц; 21 кГц; 29 кГц), амплітуді (8 мкм), інтенсивності (0 – 3 Вт/см²; 2 – 7 Вт/см²), часі (0 – 40 хв.; 60 – 120 хв.), температурі (100 °С і 120 °С).

Досягнуте зміцнення щодо розтягання гранично затверділих полімерних композицій за цим способом склало 11 – 20%. Однак цей спосіб не забезпечує достатньо високих значень як технологічних властивостей олігомерів, так і фізико-механічних властивостей затверділих полімерів на їх основі. До недоліків цього способу слід віднести як достатньо великий час обробки (60–120 хв), так і суттєве зростання в'язкості олігомерів після закінчення обробки.

Ще один відомий спосіб отримання зв'язуючого для композиційних матеріалів передбачає змішування епоксидної основи ЕД-20 із твердником діетилентриаміном – ДЕТА з наступною УЗ-дією, яка здійснюється за допомогою концентратора поздовжніх УЗК (другий варіант озвучування) при частоті 17 – 44 кГц, амплітуді 50 – 120 мкм, інтенсивності 15 – 30 Вт/см² і температурі 70 – 90°С протягом 30 – 45 хв. [44].

Але цей спосіб не містить механізму обґрунтування направлено

застосування УЗ-модифікації та вибору ефективних параметрів озвучування.

Аналіз особливостей здійснення фізичної (а саме УЗ) модифікації рідких середовищ [46], зокрема, рідких ЕК, що застосовуються при формуванні багатокомпонентних ПКМ, свідчить про перспективність здійснення УЗ-модифікації ЕО як у низькочастотному, так і у середньочастотному УЗ-діапазонах [224 – 269].

Крім того, використання надлишкового тиску при здійсненні УЗ-обробки рідких полімерних середовищ є важливим чинником збільшення інтенсивності і скорочення часу УЗ-обробки. Так, аналіз монографії [20] показує доцільність використання надлишкового тиску при здійсненні УЗ-обробки рідких середовищ, зокрема, води. Адже при цьому зростає інтенсивність і водночас скорочується час УЗ-обробки.

Тому з цієї точки зору є доцільним дослідження ефективних параметрів УЗ-модифікації ЕО як за нормального, так і в присутності надлишкового тисків.

У роботі [47] було досліджено вплив УЗ на процес твердіння, структуру і властивості полімеркомпозитних покриттів ЕО у вигляді ЕД-20 і ЕД-16. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що УЗ-обробка цих композицій приводить до підвищення швидкості і повноти процесу зшивання, а також сприяє скороченню часу їх термообробки на 20 – 30% у порівнянні з необробленими системами.

Прискорення процесу твердіння пояснюється авторами більш інтенсивним змішуванням компонентів і рівномірним розподілом твердника в об'ємі матеріалу.

Аналіз деяких ефективних способів одержання препрегів (просочених напівфабрикатів) на базі ЕК з застосуванням УЗ-модифікації свідчить про те, що для кожного складу ЕК і ПКМ на їх основі ефективні параметри УЗ-модифікації потрібно встановлювати, як правило, експериментально.

Проте в науково-технічній літературі недостатньо досліджено вплив режимів УЗ-модифікації в різночастотних (низькочастотному і середньочастотному) діапазонах за нормального і надлишкового тисків на технологічні характеристики ЕО, зв'язуючих та експлуатаційні характеристики отримуваних ЕП на їх основі.

Аналіз вищенаведених робіт дозволяє припустити, що така дія в залежності від ефективних параметрів УЗ-обробки ЕК може привести до покращення експлуатаційних властивостей кінцевих ПКМ на їх основі.

У свою чергу, встановлення оптимальних (ефективних) режимних параметрів УЗ-модифікації на базі застосування методів експериментально-статистичного моделювання є одним із основних чинників при розробці наукових основ направлено застосування УЗ-модифікації при формуванні виробів із термопластичних і реактопластичних ПКМ, спрямованих на підвищення ефективності їх формування. Усі вищезазначені результати слугували базою для проведення подальших досліджень ефективності об'ємної УЗ-модифікації рідких ЕО і ЕК для здійснення направлено прогнозування ефективних параметрів фізичної модифікації на базі відповідного обладнання, що відображено у наступних розділах.

1.5. Ремонтні технології та епоксидні композиції, що використовуються для з'єднання і відновлення полімерних трубопроводів

Відомо, що через територію України більше за 90 % загальних об'ємів газу транспортується по великих газових магістралях, а загальна довжина газових магістралей перевищує 33 тис. км [65].

При цьому поряд з металевими газопроводами все більше починають застосовуватись полімерні, а саме поліетиленові (ПЕ) газопроводи невеликого діаметру (до 220 мм). Адже використання останніх вирішує важливу задачу підвищення довговічності використання (термін експлуатації до 50 років) і корозійної стійкості як магістральних, так і розподільних трубопроводів (ТП).

Одне із найважливіших питань експлуатації ТП – відновлення ушкоджених ділянок [66]. Для цієї мети, поряд із традиційним способом – зварюванням – у світовій практиці широке застосування знаходять муфто-клеєві технології, які мають низку переваг у порівнянні зі зварюванням.

Якщо у випадку металевих ТП їх достатньо легко реалізувати, то для полімерних, особливо поліетиленових ТП, це – складна технічна задача [66].

Так, в Росії і в ряді інших країн успішно експлуатується ряд ТП, монтаж яких здійснений за допомогою полімерних клеїв [67 – 69]. Тому не дивно, що в останні роки в різних галузях народного господарства країни спостерігається тенденція до все ширшого застосування поліетиленових трубопроводів (ПЕТП), що мають цілу низку переваг перед металевими трубопроводами.

Залежно від умов експлуатації ТП, їх конструкції і діаметру може застосовуватися той чи інший з відомих типів клейових з'єднань (див. рис. 1.6): з'єднання на рухомий муфті (а); телескопічне (б); розтрубне (в); конусне (г); з'єднання із ступінчастим швом (д).

На основі наведених типів клейових з'єднань розроблений ряд конструкторських рішень в техніці склеювання ТП (див. рис. 1.7), які відрізняються один від одного за надійністю експлуатації, технологією та складнощами виготовлення і вартістю.

Одним з видів з'єднань, вживаних в даний час, є клейове з'єднання сталевих труб бандажного типу (рис. 1.7, ж). Його одержують методом багат шарової намотки на кінці труб, що стикуються, смуг із склотканини, просочених клейовим складом (зв'язуючим). Після затвердіння клею на місці стику утворюється монолітний склопластиковий бандаж.

При такій технології забезпечується незалежність від допустимих відхилень і розмірів труб. Мінімальна товщина шару в таких з'єднаннях досягається за рахунок посилення натягу стрічки при її намотуванні. Розроблена технологія випробувана при монтажі сталевих труб систем водопостачання і оцинкованих повітроводів.

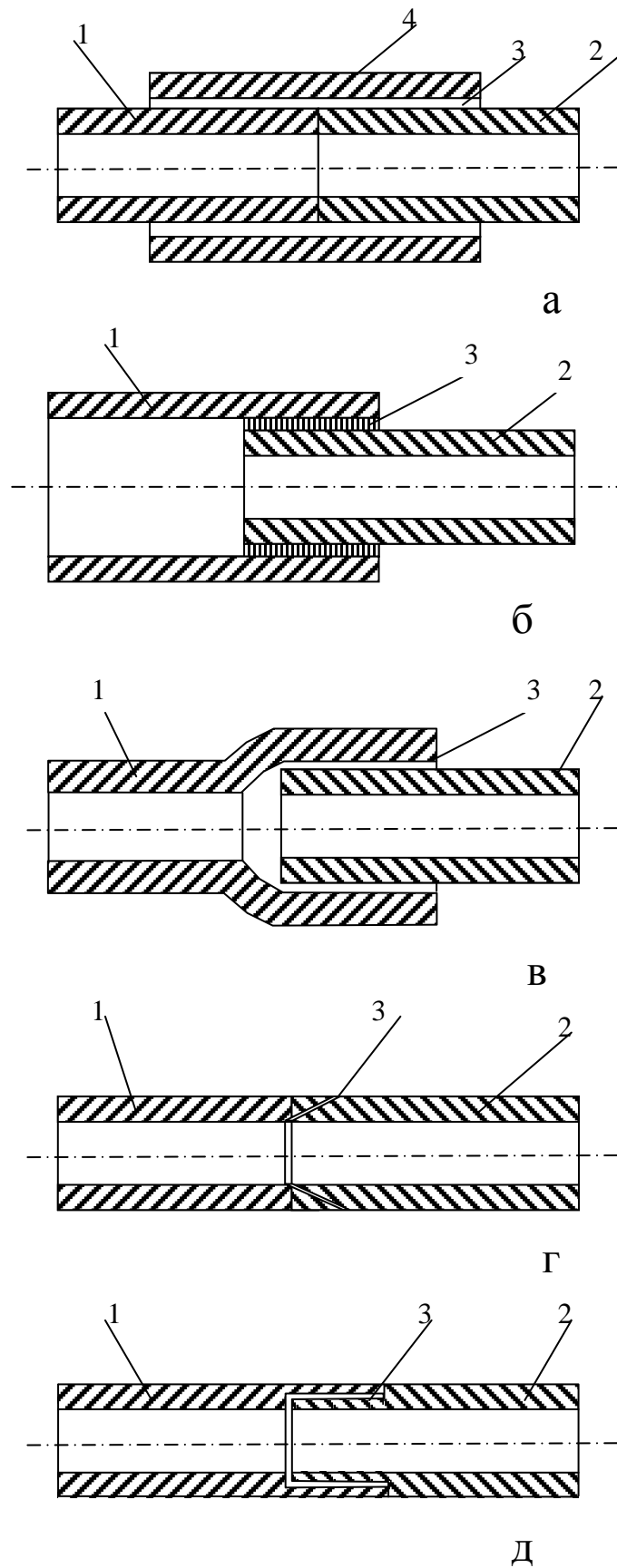


Рис. 1.6. Типи клейових з'єднань трубопроводів:
 1 і 2 – кінці труб, що з'єднуються; 3 – клейовий шар; 4 – муфта

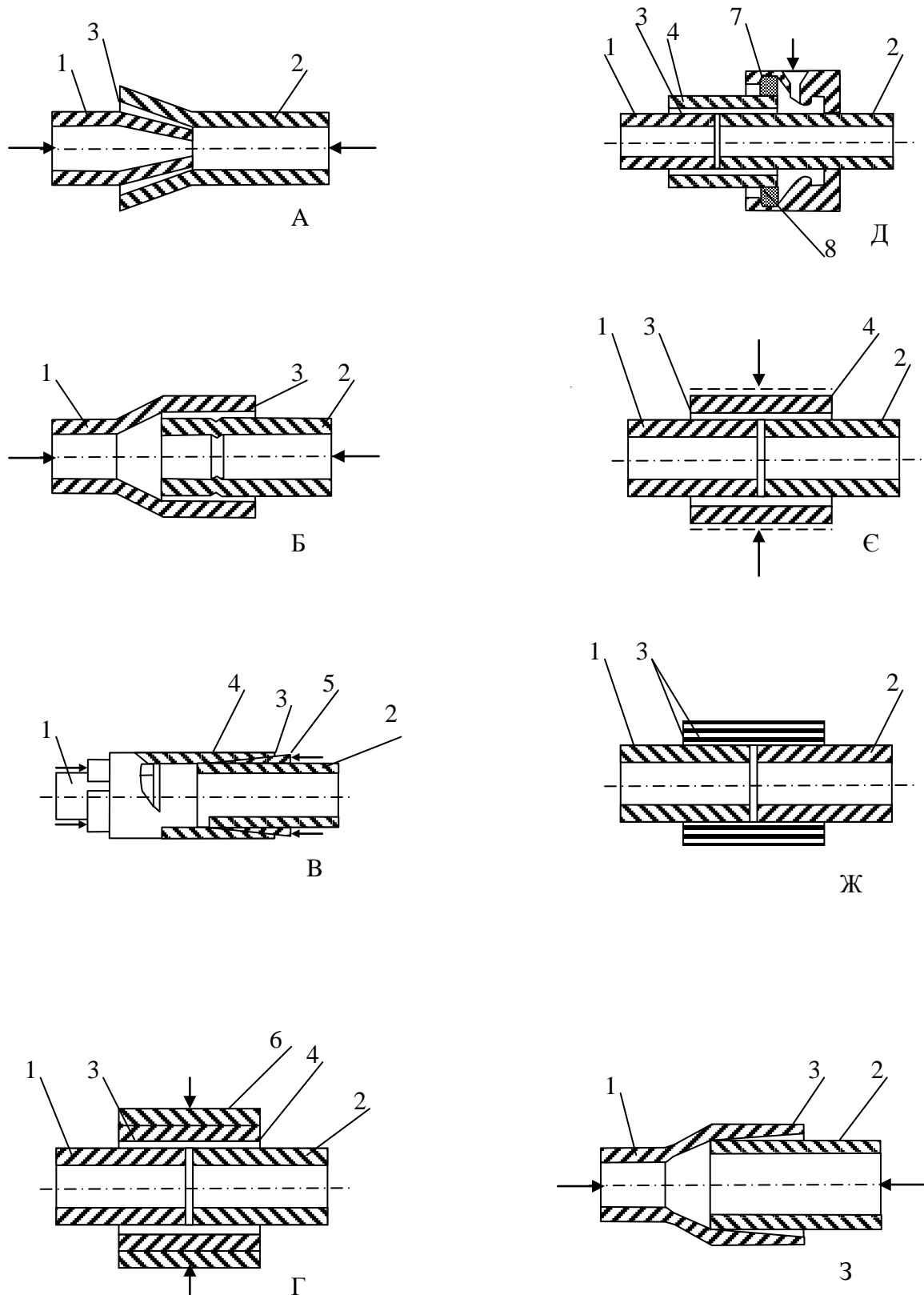


Рис. 1.7. Конструкторські рішення в техніці склеювання трубопроводів:
 1,2 – кінці труб, що з'єднуються; 3 – клейовий шар; 4 – муфта;
 5 – гумове кільце; 6 – штамп; 7 – камера для нагнітання клею;
 8 – ущільнення

Більш ефективні клейові з'єднання труб, при одержанні яких використовуються додаткові фізичні ефекти: гідромеханічний вплив клею на склеювані поверхні; пластичне деформування металу муфт або кінців труб перед затвердінням клею; температурні деформації з'єднання в радіальному напрямку (див. рис. 1.7).

Гідромеханічний вплив клею на склеювані поверхні може бути забезпечений конусоподібною формою з'єднуваних кінців труб (рис. 1.7, а) або примусовим нагнітанням клею в кільцевий зазор між муфтою і кінцями труб (рис. 1.7, д).

Інтерес представляє спосіб одержання клейових з'єднань сталевих, алюмінієвих і мідних ТП (рис. 1.7, б), створений і використовуваний фірмою «Amlech Co» (США).

Монтаж клейових з'єднань здійснюється за допомогою пересувної установки, оснащеної гідравлічним пресом, за допомогою якого на одному кінці труби продавлюється канавка, а на іншому кінці формується розтруб.

Внутрішній діаметр розтруба має дещо менший діаметр, ніж гладкий кінець труби, що вводиться за допомогою того ж гідропреса, з нанесеним на ньому клеєм. Внаслідок цього відбувається деформація канавки і щільне прилягання поверхонь, що склеюються. За даними фірми продуктивність такої установки становить один стик за хвилину для труб діаметром 200 мм.

При монтажі водопроводів з тиском води до 0,5 МПа в Німеччині використовують конструкцію з'єднання (рис. 1.7, в) з пружинним розрізним кільцем, яке заклинюється в муфті допомогою інструменту.

Інший спосіб (рис. 1.7, з) передбачає пластичне деформування металевої муфти, яке здійснюється спеціальними штампами в початковій стадії затвердіння клею. Це забезпечує мінімальну величину зазору між склеюваними поверхнями, і, як наслідок, збільшення міцності з'єднання.

При способі, що використовує температурні деформації (рис. 1.7, е), забезпечується більш повне змочування клеєм мікронерівностей поверхонь, що склеюються. Проте водночас збільшуються трудовитрати на обробку кінців труб і муфти, на виготовлення обладнання для нагріву клею, нагріву і пластичного деформування елементів з'єднання.

Для монтажу систем каналізації фірмою «Секісуї Кемікал компані» (Японія) застосовується склеювання труб по «методу TS» (рис. 1.7, з). Цей метод забезпечує беззазорне з'єднання труб з фасонними частинами за рахунок внутрішньої поверхні розтрубів.

Конусність поверхонь така, що навіть при мінімальному допуску на трубу і на фасонну частину забезпечується достатня для одержання міцного з'єднання довжина нахльстки.

Що стосується ЕКК, які застосовуються в ремонтних технологіях з'єднання ПЕТП, то аналіз властивостей відомих клеїв, що використовуються для склеювання металів, показує, що по технологічності і фізико-механічним показникам для цих цілей найбільше підходять ЕКК [21, 23, 68–75]. Адже ЕКК мають хороші технологічні характеристики і можуть використовуватися як в рідкому, так і в твердому стані (порошки, прутки, плівки).

При проведенні монтажних і ремонтних робіт, особливо в польових умовах, найбільше застосування знайшли ЕКК з помірною температурою твердіння (40–80 °С), а також клеї «холодного» твердіння (без підведення тепла). Як основа смоляної частини для приготування таких клеїв знайшли застосування низькомолекулярні епоксидно-діанові олігомери марок ЕД-16, ЕД-20 і ЕД-22 [22, 76].

Для їх твердіння широко використовуються такі твердники, як діетилентриамін (ДЕТА), триетилентетраамін (ТЕТА), поліетиленполіамін (ПЕПА), а також низькомолекулярні поліаміноамідні олігомери [22, 25, 77].

До недоліків епоксидно-амінних клеїв потрібно передусім віднести їх крихкість [25, 77]. Встановлено, що найбільш ефективними шляхами підвищення еластичності епоксидноамінних полімерів і клеїв на їх основі є хімічна модифікація [27, 66, 80].

При цьому для підвищення міцності, теплостійкості, зменшення вологопроникненості вологи до ЕКК вводять різні наповнювачі – порошкові і волокнисті матеріали: кварцову муку, алюмінієву пудру, скловолокно, капрон, графіт, двоокис титана й ін. Вибір конкретного виду наповнювача визначається умовами експлуатації вузла, що склеюється [21–23, 26–27, 71–74, 77–80].

Таким чином, при розробці клейових технологій відновлення ПЕТП необхідно мати на увазі, що:

- найбільш ефективними для склеювання ПЕТП є клеї, що містять ЕО;
- технологічно найбільш зручними є епоксидно-амінні композиції, що тверднуть без підведення тепла або при помірних температурах;
- епоксидно-амінні композиції володіють значною крихкістю, що обумовлює необхідність їх як хімічної, так і фізичної модифікації;
- для з'єднання і ремонту технологічно найбільш прийнятним є використання циліндричних сполучних муфт.

Іншим перспективним напрямом у рамках проблеми відновлення ушкоджених ділянок ТП є дослідження впливу параметрів хімічної та фізичної модифікації ЕК на експлуатаційні й міцнісні властивості одержуваних виробів на їх основі (муфт), що термоусаджуються, та розроблення на цій базі відповідних технологій з'єднання ТП, у тому числі із застосуванням ЕКК [83–85, 169].

Передумови до використання трубчастих полімерів, що термоусаджуються, із застосуванням хімічної модифікації при реалізації муфто-клейових технологій з'єднання і відновлення ПЕТП, полягають в наступному [66].

Відомо, що при пластичній деформації полімеру може бути реалізований нерівноважний напружений стан, який при нагріванні до певних температур релаксує з відновленням первинної форми виробу (зразка полімеру). Ця властивість носить назву ефекту термоусадження. Він досить добре вивчений на прикладі плівок і волокон, виготовлених з термопластичних полімерів [174], і частково на прикладі ЕП [175].

Термічне розширення і усадження полімерів, що виражається у зміні об'єму полімеру з незмінною хімічною будовою при зміні температури, має

велике практичне значення. Адже воно визначає стабільність розмірів виробів і внутрішні напруження, які виникають при обмеженні деформації полімеру.

При нагріванні сітчастих полімерів до температури, що перевищує температуру склування, їх модуль пружності різко знижується [175]. Тому в цих умовах полімери деформуються при порівняно невисокому тиску (1–5 МПа). Це дозволяє одержувати вироби різного профілю методом формування сітчастих полімерів, що знаходяться у високоеластичному стані.

Для широко використовуваних полімерів ангідридного твердіння на основі епоксидно-діанового олігомера ЕД-20 граничний ступінь деформації в склоподібному стані складає усього $\varepsilon_c = 0,5\text{--}1\%$, а у високоеластичному стані $\varepsilon_{в.е.} \leq 10\%$.

Низька пластичність не дозволяє виготовляти з таких полімерів трубчасті вироби, що термоусаджуються, при використанні традиційної технології.

Для конкретизації відомих напрямів застосування хімічної модифікації проаналізуємо найбільш ефективні існуючі методи та технології одержання термореактивних виробів із полімерів, що термоусаджуються.

Так, відомий метод одержання зразків, що термоусаджуються, шляхом деформування у високоеластичному стані циліндричних заготовок із жорстких епоксидно-діанових олігомерів марок ЕД-8, ЕД-16, ЕД-20 (ГОСТ 1.0584-84) [175]. Останні затверджували при 120 °С ізо-метилтетрагідрофталеvim ангідридом ізо-МТГФА (ТУ 6-09-3321-73), що дозволяє досягати ефекту пам'яті форми кінцевих виробів.

Метод [175] одержання зразків з ЕП, що термоусаджуються, включає такі операції:

- 1) одержання розчинних ЕК на основі олігомера й твердника;
- 2) підготовку вихідних циліндричних заготовок шляхом заливання розчинних ЕК у відповідні форми з наступним формуванням сітчастої структури полімеру до 95–97 %-вмісту золь-фракції;
- 3) нагрівання циліндричних заготовок до переходу нагрітого матеріалу у високоеластичний стан;
- 4) деформування заготовок у високоеластичному стані в жорстких прес-формах при різноманітних ступенях відносної деформації $\varepsilon_{розд}$;
- 5) охолодження заготовок при збереженні отриманого напруженого стану.

Проте, як показали результати проведених експериментальних досліджень, застосовувати безпосередньо метод [175] для одержання трубчастих заготовок, що термоусаджуються, на основі одного жорсткого епоксидно-діанового олігомера ЕД-20 не вдається.

Одержані трубчасті заготовки руйнувалися в процесі деформування у високоеластичному стані при температурі 150–170 °С, що в свою чергу свідчить про незначний запас пластичності і міцності розглянутих ЕП.

Відомий також спосіб одержання виробів, що термоусаджуються, який включає підготовку вихідної заготовки шляхом заливання у відповідні форми розчинного ЕП ангідридного твердіння, нагрівання заготовки до її переходу у

високоеластичний стан і деформування у високоеластичному стані з наступним охолодженням при збереженні напруженого стану [89].

Причому як ЕП використовують ЕК з температурою склування $T_c = 50 - 80$ °С, граничною деформацією в склоподібному стані $\varepsilon_c = 4 - 6$ %, а у високоеластичному стані $\varepsilon_{в.е.} = 65 - 80$ %.

Крім того, полімерна композиція включає жорстку й еластичну компоненти. При цьому як жорстку компоненту використовували ароматичний складний дигліцидиловий ефір, а як еластичну компоненту – блоколігомер з аліфатичного ЕО і кислого олігоефіру при їхньому співвідношенні 3:2 – 4:2 відповідно. Деформування заготовки здійснювали до збільшення її внутрішнього діаметру (деформації роздачі $\varepsilon_{розд}$) на 2 – 20 %.

Проте і цей спосіб не забезпечує достатнього запасу міцності одержуваних виробів із ЕП, що термоусаджуються, через невисокий ступінь реалізації характеристик міцності і технологічних властивостей ЕО – основної складової, що здійснює домінуючий вплив на міцність одержуваних виробів у склоподібному стані. Тому при використанні цього способу внаслідок недостатньої міцності і трищільності сформованої муфти часто необхідна додаткова операція бандажування (підмотування) склострічкою одержуваного муфто-клеєвого з'єднання полімерних ТП.

Як вказувалось вище, для поліпшення механічних і експлуатаційних властивостей ЕК до їх складу вводять різноманітні наповнювачі дисперсної і волокнистої структури, здійснюючи таким чином хімічну модифікацію [93]. Посилююча дія наповнювачів волокнистої структури (скляного волокна) є значно вищою, ніж дисперсних (таких, як тальк, графіт, дисульфат молібдата, алюмінієва пудра, двоокис титана й ін.).

Проте введення безперервного ВН (наприклад, скловолокна) перешкоджає термоусадженню муфт. Тому для останніх є доцільним введення саме дисперсних наповнювачів (як волокнистих, так і наповнювачів інших форм) [22, 92].

Можливість застосування УЗ при термоусадці полімерних матеріалів висвітлено в роботі [176]. Аналіз вищенаведених робіт [89, 92–93, 174–176] показує, що для одержання трубчастих виробів із ЕП з ефектом пам'яті форми ефективним є створення сприятливих умов для орієнтації міжвузлових фрагментів в ЕП.

Ці ЕП повинні мати відносно невисоку ефективну щільність зшивання і являти собою суміш густосітчастої та рідкосітчастої складових з жорсткими периферійними і гнучкими внутрішніми міжвузловими ланцюгами. При цьому різний ступінь формозміни цих ЕП при їх деформуванні пов'язаний з неоднаковою густиною їх сіток і рухливістю міжвузлових ланцюгів.

Таким чином, найбільш важливим аспектом для підвищення ефективності УЗ-модифікації є використання наступної послідовності дій при одержанні трубчастих виробів із ЕП з ефектом пам'яті форми:

- використання для формування ЕП вихідної ЕК, що має в затверділому стані температуру склування $T_c = 50 - 80$ °С, граничну деформацією в склоподібному стані $\varepsilon_c = 3 - 6$ %, а у високоеластичному стані $\varepsilon_{в.е.} = 65 - 80$ %;
- фізико-хімічне модифікування рідинної ЕК (до заливання її в циліндричні заготовки), зокрема, шляхом введення дисперсних наповнювачів;
- нагрівання циліндричних заготовок до переходу нагрітого матеріалу у високоеластичний стан;
- деформування заготовок у високоеластичному стані в жорстких прес-формах при різноманітних ступенях відносної деформації ε_{II} ;
- подальше охолодження заготовок при збереженні отриманого напруженого стану.

На основі аналізу розглянутих аспектів з'єднання і відновлення полімерних трубопроводів у рамках існуючих та вдосконалених ремонтних технологій з використанням муфт, що термоусаджуються, із ЕП [83–85, 90–92, 169], потрібно особливо підкреслити перспективність використання саме муфто-клеєвих, а також бандажних технологій ремонту ПЕТП як таких, для яких доцільно проводити УЗ-модифікацію.

ТЕМА 2. МЕТОДОЛОГІЧНІ ПИТАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ МОДИФІКАЦІЇ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

2.1. Об'єкти дослідження

Виходячи з висвітлених у попередньому розділі проблемних питань, основними об'єктами досліджень були промислові ЕО і ЕК їх основи, модифікатори та твердники.

Вищезазначені компоненти застосовувались при розробленні методів з'єднання і відновлення ПЕТП з використанням УЗ- та хімічної модифікації при одержанні багатокомпонентних ЕП, тобто як ненаповнених ВН, так і наповнених ними.

2.1.1. Епоксидні композиції

При розробці рецептур ЕК були використані тільки технічні продукти (інгредієнти), що випускаються вітчизняною промисловістю.

2.1.1.1. Епоксидні олігомери

Для одержання ЕК використовувалися наступні ЕО: жорсткі епоксидно-діанові олігомери ЕД-16, ЕД-20, ЕД-20У [78], аліфатичний олігомер ДЕГ-1 [22], епоксидний хлорвміщуючий олігомер УП-631 [22, 144].

Епоксидно-діанові олігомери ЕД-16, ЕД-20, ЕД-20У (ДСТУ 2093-92, або ГОСТ 10587-93).

В'язкі, прозорі рідини світло-жовтого кольору на основі дифенілпропану. Вміст епоксидних груп складає 16,0–18,0 (ЕД-16) і 19,9–22,0 (ЕД-20 або ЕД-20У – поліпшена). Молекулярна маса – 380–450. Динамічна в'язкість при 25 °С складає 13–28 Па·с. Час желатинізації із твердником при 100 °С складає не менш 4–5 хв.

У затверділому стані ці олігомери мають пониженої крихкість. Застосовуються для приготування прес-матеріалів, порошоків для напилення, лакових покриттів, зв'язуючих для композиційних матеріалів, а також для модифікації низькомолекулярних ЕО.

Галогенвміщуючий олігомер марки УП-631 (ТУ 6-05-1689-79).

Являє собою продукт взаємодії епіхлоргідрину і хлорвміщуючого ароматичного поліаміду, який дегідрохлорований їдким натром. ЕО застосовують для приготування заливочних компаундів, герметиків, клеїв і зв'язуючих для склопластиків.

Для твердіння ЕО використовують твердники амінного типу. Матеріали, що одержані на основі цього ЕО, відрізняються зниженою горючістю, високою водо-та хімічною стійкістю, а також підвищеною міцністю.

Властивості затверділого ароматичним аміном *m*-фенілендіаміном (МФДА за ГОСТ 5826-78) ЕО марки УП-631 при режимі твердіння 100 °С/2 год + 140 °С/16 год такі:

напруження руйнування,	МПа:
при розтягуванні	– 60,0;
при стисненні	– 167;
при статичному згинанні	– 35;
теплостійкість за Мартенсом, °С	– 140.

УП-631 для надання пластичності в процесі просочування хімічно модифікують карбоксилвміщуючим каучуком СКН-30 (або СКН-10), що розчиняється в ЕО.

Просочувальну композицію готували в такому стехіометричному співвідношенні: УП-631 (100 в.ч.) + СКН-30 (10 в.ч.) + ізоМТГФА (100 в.ч.).

Твердіння одержаної ЕК проводили за триступеневим режимом:

80 °С/3год + 130 °С/4 год + 160 °С/5 год.

Для здійснення ремонту поверхні поверхні ПЕТ застосовували менш в'язкий аліфатичний хлорвміщуючий ЕО марки "Оксилін-6Б" (ТУ 6-02-2-917-87).

Як зв'язуюче (головним чином при дослідженні кінетики процесу попереднього сушіння) використовували також *бакелітовий лак ЛБС-4* (ГОСТ 901-78) на основі фенолу, формальдегіду та етилового спирту з вихідним 5%-вим вмістом летючих компонентів.

2.1.1.2. Пластифікатори

Серед розріджувачів-пластифікаторів найбільше поширення одержали моно- і біфункціональні епоксидні з'єднання: моно- і дігліцидилові ефіри спиртів і карбонових кислот. Найбільш ефективно застосовуються аліфатичні біфункціональні гліцидилові похідні, наприклад, ДЕГ-1 і/або Е-181. Їхня хімічна будова відрізняється від вихідної епоксидно-діанового олігомера ЕД-20 наявністю гнучких аліфатичних фрагментів, які в сітчастій структурі ЕП виконують роль еластичних релаксаторів.

Аліфатичний епоксидний олігомер ДЕГ-1 (ТУ 2225-527-00203521-98).

ДЕГ-1 – це малов'язка, злегка забарвлена рідина, що відрізняється підвищеним вмістом епоксидних груп та хлору. Молекулярна маса незатверділого ЕО становить 240–360, уміст епоксидних груп – більше 24 %, гідроксильних груп – більше 2,5 %. Динамічна в'язкість при 40 °С складає 0,015–0,03 Па·с. З ЕО марки ЕД-20 (ЕД-20У) змішувалась в стехіометричному співвідношенні 1:10.

ЕО ДЕГ-1 відрізняється високою реакційною здатністю, особливо при затвердженні амінами твердниками. Легко суміщається з усіма ЕО. Внаслідок низької в'язкості ДЕГ-1 використовують як розріджувач ЕО. Крім того, ДЕГ-1 надає ЕК у затверділому стані підвищену пластичність, тому її можна розглядати як флексібілізатор (*пластифікатор*).

Як пластифікатори також використовували *дібутилфталат* – ДБФ (ГОСТ 8728-88), *діциклокарбонат* (ДЦК) на основі ЕО марки ДЕГ-1 (УП-401) та ДЦК Е-181 (УП-402) [79].

2.1.1.3. Затверджуючі системи (твердники)

ЕК, і зокрема, епоксидні зв'язуючі, у більшості випадків набувають технічно важливих властивостей лише в результаті твердіння. Для твердіння реакційноздатних олігомерів використовували твердники або ініціатори твердіння як холодного, так і гарячого твердіння: амінні твердники ДЕТА, ТЕТА, ПЕПА, ангідридні ізо-МТГФА, титанати ТЕАТ-1.

Диетилентриамін - ДЕТА (ТУ 6-02-914).

Летюча, рухлива, злегка забарвлена рідина. В'язкість при 20 °С становить 0,2 Па·с, густина – 980 кг/м³, теплостійкість 100 °С. Для твердіння ЕО марки ЕД-20 використовувалась у стехіометричному співвідношенні 1:10. Твердник "холодного" твердіння.

Триетиленамін – ТЕТА (ТУ 6-09-11-2119-93).

Летюча, рухлива, злегка забарвлена рідина. Має подібні властивості, як і ДЕТА. Теплостійкість складає 113 °С. Як і твердник ДЕТА, володіє невисокою розбавлюючою здатністю і поміркованою активністю. Твердник "холодного" твердіння.

Поліетиленполіамін – ПЕПА (ТУ 2413-357-00203447-99).

Глицериноподібна темнозабарвлена рідина. В'язкість при 20 °С становить 0,9 Па·с, густина 1000 кг/м³. Змішувався з ЕО марки ЕД-20 у стехіометричному співвідношенні 1:10. Твердник "холодного" твердіння.

Триетаноламінотитанат – ТЕАТ-1 (ТУ 6-09-11-2119-93).

В'язка темнозабарвлена рідина. В'язкість при 25 °С становить 0,05 Па·с. Є зшиваючим агентом і в той же час каталізатором твердіння. Змішувався з ЕД-20 (ЕД-16) у стехіометричному співвідношенні 100 мас.ч.: 16 мас. ч. Твердник гарячого твердіння. Зв'язуюче гарячого твердіння ЕДТ-10 готували на основі ТЕАТ-1 за ГОСТ 10597-93, або за ДСТУ 20-93-92.

Амінофенольний диетилентриаміну метілфенол УП-583Д (ТУ У 24,1-04681296,032-2003).

Є більш реакційноздатним, ніж твердник ПЕПА. Затверджує композиції при температурах, близьких до 0 °С, а також на вологих поверхнях і під водою.

Ізо-метілтетрагідрофталевий ангідрид – ізо-МТГФА (ТУ 2494-635-11131395-2007).

Злегка забарвлена рідина. В'язкість при 20 °С становить 0,2 Па·с, густина – 980 кг/м³, теплостійкість 100 °С. Для твердіння ЕО марки ЕД-20 використовувалась у стехіометричному співвідношенні 1:10. Твердник "гарячого" твердіння.

Для здійснення ремонту поверхні поверхні ПЕТ застосовували твердники УП-583Д (ТУ У 24.1-04681296.032-2003) і агідол АФ-2 (ТУ 2494-511-00203521-94).

2.1.1.4. Прискорювачі твердіння

Для прискорення твердіння ЕК використовували суміш ізо-МТГФА з прискорювачем УП-606/2 (ТУ У 6-0020.9817-035-96).

2.1.1.5. Флексибілізатори

Відомо, що на індивідуальних (немодифікованих) ЕО досягаються показники границі адгезійної міцності полімеру при зсуві ($\sigma_{a.з.}$) на рівні 16–20 МПа. Одним з перспективних, широко вживаних і достатньо вивчених методів еластифікації ЕП є застосування як модифікаторів низькомолекулярних реакційноздатних каучуків.

Тому для підвищення характеристик міцності проводять хімічну модифікацію ЕС карбоксилвміщуючими бутадієнакрилонітрильними каучуками марок СКН-10ктр і/або СКН-30ктрА (ТУ 2294-102-00151963-2006), що виконують функцію флексибілізатора.

Як еластичну компоненту ЕК, призначену для виготовлення муфт, що термоусаджуються, використовували блоколігомер з аліфатичного ЕО і кислого олігоефіру у вигляді модифікованого ЕО марки УП-599 (ТУ 2225-336-09201208-94).

2.1.1.6. Розчинники

Як розчинники використовували: для ЕК – ацетон технічний марок "Ч", "Х.Ч." або "Ч.Д.А. (ГОСТ 2768–84), для бакелітового лаку ЛБС-4 – спирт етиловий.

2.1.1.7. Розбавлювачі

Для зниження в'язкості і збільшення еластичності затверділих епоксидних композицій в УкрНДІпластмас (м.Донецьк) був розроблений ряд активних розбавлювачів, у т.ч. УП-695 (ТУ 6-10-89), що є епоксидним олігомером і який використовувався разом з епоксидним аліфатичним хлорвміщуючим олігомером марки "Оксилін-6Б для приготування ЕК при здійсненні ремонту поверхні поверхні ПЕТ.

2.1.1.8. Склади епоксидних композицій, що використовуються для ремонту поліетиленових трубопроводів

Для ремонту ПЕТП використовували наступні ЕКК, модифіковані пластифікаторами:

1. Ремонтна ЕКК, модифікована пластифікатором ДЕГ-1.

ЕО марки ЕД-20 (з молекулярною масою 400–450) – 100,0 мас. ч.; аліфатичний ЕО марки ДЕГ-1 (пластифікатор) – 18,0–23,0 мас. ч.; твердник

ДЕТА – 24,0–28,0 мас. ч.

При дослідженнях використовували два режими твердіння: «стандартний» режим твердіння №1 ($22 \pm 2^\circ \text{C} / 7 \text{ діб}$) і «прискорений» режим твердіння №2 ($22 \pm 2^\circ \text{C} / 24 \text{ год.} + 100^\circ \text{C} / 10 \text{ год.}$).

2. Ремонтна ЕКК, модифікована карбоксилвміщуючими каучуками.

Приготування ремонтної двокомпонентної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, полягало власне у приготуванні і подальшому змішуванні компонент *I* і *II* при наступному їх складі і інтервалах варіюванні значень:

<i>КОМПОНЕНТ I:</i>	(мас.ч.)
Епоксидний олігомер ЕД-20 (<u>не варіювали</u>)	100;
Пластифікатор - каучук СКН-10 ктр (або СКН-30 ктр А)	10–30;
Розріджувач - УП-616 (або ФГЕ)	2–10;
Стабілізатор - Поліетилсилоксан ЕТС-32	0,1–0,5;
<i>КОМПОНЕНТ II:</i>	
Твердник УП-583Д	20–30;
Твердник ДЕТА (або ТЕТА)	2–10.

3. ЕКК, що використовувалась для ремонту ПЕТ.

Склад ЕКК, що використовувались для ремонту ПЕТ, попередньо зводиться до двох компонентів, що стабільно зберігаються (компонент «А» і компонент «Б»).

Компонент «А» готують змішуванням при температурі $25\text{--}50^\circ \text{C}$ ЕО марок ЕД-20 і "Оксилін-6Б" (або УП-695), узятих у масовому співвідношенні 80:20 відповідно. Для зимових умов доречно використовувати олігомер УП-695.

Компонент «Б» готують послідовним змішуванням твердника Агідол АФ-2 (або УП-583Д), диетілентриаміну й ацетону, узятих у масовому співвідношенні 16:4:5, відповідно.

2.1.3. Поліетиленові труби

Експериментальна перевірка можливості використання розробленої дослідної технології УЗ-активації ПЕТ виконувалася для газових труб із поліетилену низької щільності – ПЕНЩ (ТУ 6-19-352-87) із зовнішнім діаметром 63 мм (вставки).

Протравлювання поверхні ПЕТ хромовою сумішшю проводили при визначеній температурі протягом певного часу при визначеному співвідношенні таких компонентів хромової суміші: концентрована сірчана кислота (93%, $\gamma = 1,84 \text{ г/см}^3$), біхромат калію та дистильована вода.

Обробку поверхні труб, що з'єднувались, здійснювали шляхом знежирювання шуканої поверхні ацетоном, протравлюванням її хромовою сумішшю при температурі $60\text{--}80^\circ \text{C}$ протягом 10–15 хв. при такому співвідношенні компонентів, у мас.ч.:

концентрована сірчана кислота –100,0;
біхромат калію – 3,5–4,5;
дистильована вода 6,0–7,0,
із наступним промиванням водою й ацетоном.

Для розміщення випробуваних муфто-клеєвих з'єднань у затисках розривної машини були виготовлені спеціальні пристосування, що запобігали вислизанню труб і дозволяли витримувати максимально можливе навантаження без руйнації труб у місці їхнього кріплення у затисках.

2.2. Методи досліджень і випробувань та застосовуване обладнання

Рішення поставлених задач пов'язано з дослідженням властивостей ЕО, зв'язуючих, що піддають УЗ-обробці й хімічній модифікації, та затверділих ЕП на їх основі. Це обумовлює необхідність широкого використання ряду фізичних методів, які дозволяють отримувати досить повну інформацію про властивості ЕО, ЕК, ЕЗ і ЕП на їх основі.

Так, у процесі досліджень ефективності режимів просочування із застосуванням ультразвукової та хімічної модифікації необхідно було прослідити за хімічними і фізичними перетвореннями полімерних композицій, що вивчались, аж до оцінки їх макроскопічних властивостей:

- когезійної і адгезійної міцності, температурної стійкості;
- встановити працездатність і технічні (експлуатаційні) характеристики розроблених виробів;
- оцінити ефективність інтенсивних режимів просочування і попереднього сушіння, що описуються.

2.2.1. Методи дослідження ультразвукової модифікації рідких полімерних композицій за нормального і надлишкового тисків

2.2.1.1. Обладнання, інструмент, прилади для дослідження ультразвукової модифікації

Як джерело УЗК використовували УЗГ марки УЗГ 3-4, що живить, зокрема, перетворювач ПМС 15А-18, який закріплений на дні УЗ-ванни (див. рис. 1.5, а), УЗГ марки УГЗ 1-1, диспергатори УЗДНТ-0,25 (п'єзокерамічний) і УЗВД-6, а також УЗ-ванну УЗВ5-0,63. Типова УЗ-ванна для обробки ЕО і зв'язуючих на їх основі показана на рис. 2.1.

Експериментальний вузол для УЗ-обробки за допомогою концентратора поздовжніх УЗК показано на рис. 2.2. Як робочий інструмент використовували експериментальні контурні хвилеводи-концентратори поздовжніх УЗК конічного, ножового та інших типів (див. рис. 2.3).



Рис. 2.1. УЗ-ванна для обробки олігомерів і зв'язуючих на їх основі



Рис. 2.2. Експериментальний вузол для УЗ-обробки за допомогою концентратора поздовжніх УЗК

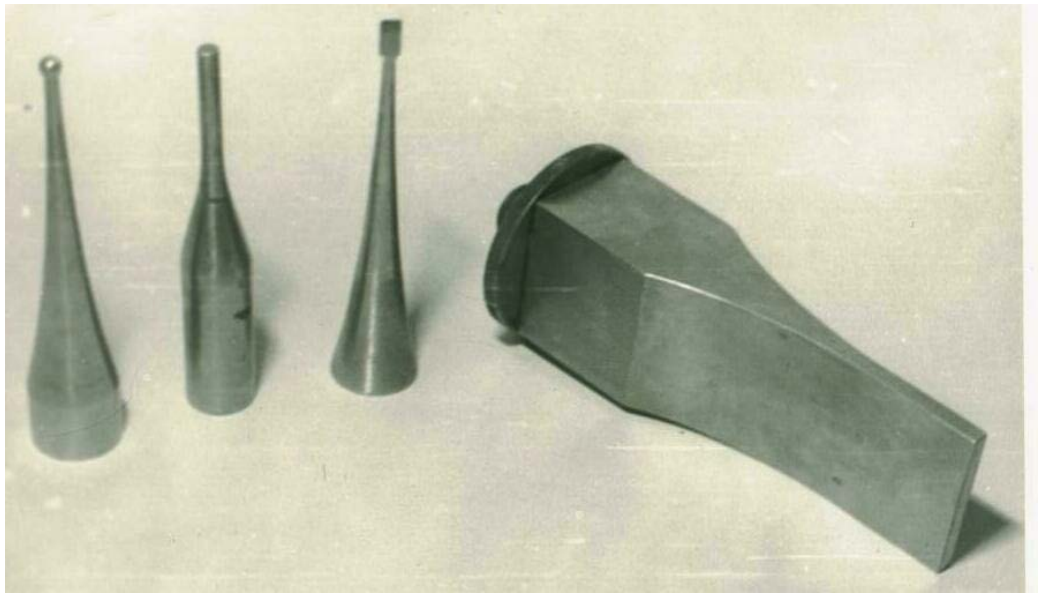


Рис. 2.3. Концентратори поздовжніх УЗК

УЗ-модифікацію рідких ЕК здійснювали з обох варіантів УЗ-обробки (див. рис.1.1) у низькочастотному (кілогерцовому) та середньочастотному (мегагерцовому) УЗ-діапазоні як за нормального, так і в присутності надлишкового тиску.

Для реалізації досліджень впливу УЗ-модифікації за нормального і надлишкового тиску при формуванні виробів на базі ЕП, що термоусаджуються, а саме для одночасної дії на ЕК УЗК і надлишкового тиску, використовувалось спеціалізоване УЗ-обладнання, необхідність застосування і деякі конструктивні особливості якого описуються нижче.

Основними чинниками, що зумовлюють вибір акустичної (УЗ) апаратури для роботи в рідинах, потрібно вважати такі:

- 1) інтенсивність і частоту коливань;
- 2) час озвучування;
- 3) продуктивність апарату або пристрою;
- 4) температуру, тиск та інші умови проведення процесу в УЗ-полі.

Перші два чинники є такими, що впливають на вибір типу апарату. Інші визначають кількість апаратів, що встановлюються в дану технологічну лінію, або їх конструктивні особливості, наприклад, захист від корозії, міцність, систему охолодження й ін.

При проведенні досліджень використовувався диспергатор УЗВД-6 (див. рис. 2.4), який є найбільш потужною по акустичному полю установкою [52].

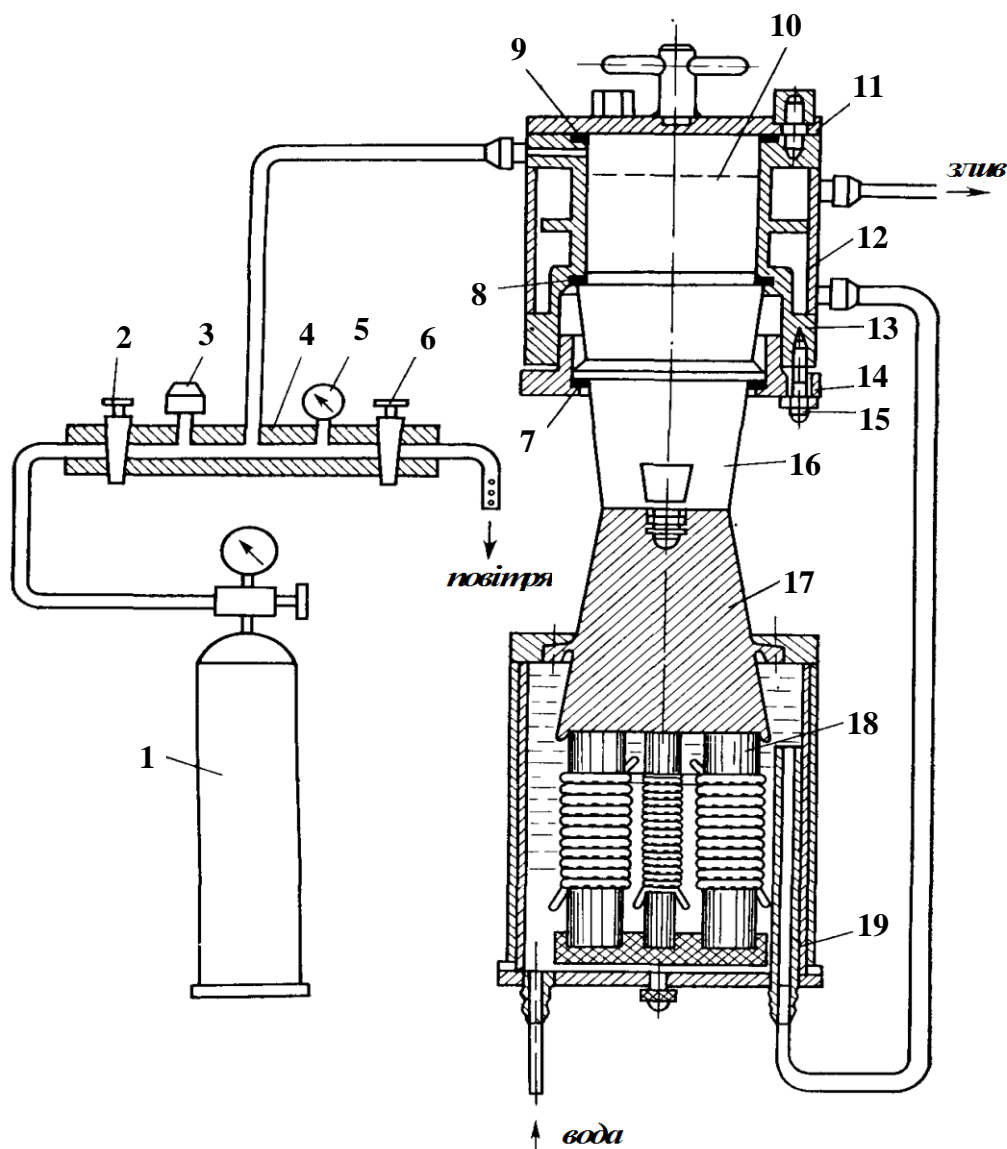


Рис. 2.4. УЗ-диспергатор типу УЗВД-6, що застосовується для УЗ-обробки рідких ЕО і ЕК в присутності надлишкового тиску. Пояснення в тексті

Диспергатор був зібраний на ПМС 18 типу ПМС-15А-18 потужністю 4 кВт, частотою 18 ± 4 кГц. Живлення диспергатора здійснювалось від генератора УЗГ 3-4. Використання автоматичного підстроювання частоти з акустичним зворотним зв'язком забезпечувало стабільність параметрів технологічного процесу озвучування.

Ванни для диспергування 10 (див. рис. 2.4) об'ємів 700 і 1100 мл були виготовлені з неіржавіючої сталі і забезпечені звукоізоляційним корпусом 12. Корпус ванни мав сорочку водяного охолодження 13, сполучену по воді послідовно з бачком охолодження 19 пакету перетворювача 18.

До вихідного торця перетворювача 17 був приєднаний деконцентратор 16, робочий торець якого слугував дном ванни 10. Кріплення і герметизація деконцентратора здійснювалось за допомогою ущільнюючих кілець 7–9.

Ванна 10 мала герметичну кришку 11, а також елементи кріплення 14 і 15 до сорочки 13. Для посилення кавітаційного впливу з метою поліпшення якості диспергування в конструкції диспергатора УЗВД-6 був передбачений підвищений статичний тиск (до 1 МПа).

Диспергатор забезпечували системою трубопроводів, пов'язаних з внутрішнім об'ємом ванни 10, і балоном 1 зі стислим повітрям (або азотом). Система мала запобіжний клапан 3, манометр 5 і крани 2, 6. Установка забезпечувалась пультом управління (на рис. 2.4 не показано).

Для генерації середньочастотних УЗК у мегагерцовому діапазоні в установці (див. рис. 2.4) разом з перетворювачем 18 використовували фокусуючі п'єзокерамічні перетворювачі, які закріплювали на бічних стінках ванни 10 (на рис. 2.4 не показано).

Суміш жорстких і еластичних компонент смоляної частини ЕК розташовували в термокамері (ванні) 10, що герметично закривалася, і піддавали впливу об'ємних УЗК за нормального і надлишкового тисків.

2.2.1.2. Контрольовані параметри ультразвукової модифікації та їх визначення

Як контрольовані параметри низькочастотних коливань УЗ-діапазону (16–24 кГц) вибирали частоту f , інтенсивність I і амплітуду A пружних коливань, генеруємих зовнішньою поверхнею випромінюючої пластини в навколишнє середовище.

Частоту пружних коливань f вимірювали за допомогою частотоміра ЧЗ-49. Амплітуду озвучування A вимірювали оптичним методом за допомогою віброметра, або мікроскопу.

У другому випадку шукане значення амплітуди A у залежності від потужності, що підводилася до ПМС, отримували діленням на 2 виміряного значення максимального розмаху коливань торця УЗ-концентратора (або робочої пластини ПМС).

Для вимірювань інтенсивності (оцінки кількості акустичної енергії, що вводиться в рідке середовище) застосовували пристрій, який реагує на зміну температур. Для цього в судину Дьюара заливали 200 см³ олігомера (або зв'язуючого) при температурі 25 °С. Потім у судину вводили термопару і концентратор.

Стенд для дослідження величини інтенсивності УЗ показано на рис. 2.5.

2.2.2. Методи визначення технологічних властивостей епоксидних олігомерів і зв'язуючих на їх основі

Визначення технологічних характеристик ЕО та зв'язуючих на їх основі проводять на основі 10 замірів на значення технологічного параметру, що варіювався.

Визначення крайового кута змочування.

Крайовий кут змочування Θ визначали при температурі (здебільшого при 20 °С) як кут між дотичною до поверхні розподілу «рідина (зв'язуюче) – повітря» і поверхнею підкладки із матеріалу наповнювача (у нашому випадку – скла для скловолокна), що проводилась із точки кордону розподілу «зв'язуюче – повітря – підкладка».

Визначення змочувальної здатності.

Змочувальну здатність зв'язуючого визначали за аналогією з течією рідини в капілярно-пористому середовищі [94] по максимальній висоті підйому зв'язуючого по капіляру під дією сил поверхневого натягу за формулою (2.2) [95]:

$$\sigma \cos \Theta = \frac{H_{\infty} \rho g R_o}{2}, [\text{Н/м}] \quad (2.2)$$

де H_{∞} – максимальна висота підйому зв'язуючого по капіляру, м;

R_o – радіус капіляру, м.

Визначення в'язкості зв'язуючого.

В'язкість зв'язуючого визначали за допомогою реовіскозиметра Хеплера (РС 3915-73). Метод полягає в проходженні скляною кулькою певної відстані. Кулька розміщується або ковзає у скляній вимірювальній трубці, що заповнена зв'язуючим, яке досліджується.

Динамічна в'язкість зв'язуючого визначається за формулою (2.3) [95]:

$$\eta = k_{\kappa} P_o t_o \cdot 10^{-3}, [\text{Па} \cdot \text{с}] \quad (2.3)$$

де t_o – час падіння кульки, с;

P_o – тиск вантажу, г/см²;

k_{κ} – постійна кульки.

2.2.3. Методи визначення фізико-механічних характеристик затверділих епоксидних полімерів

Досліджували фізико-механічні властивості і експлуатаційні властивості затверділих ЕП (границя міцності при розриві, модуль пружності, деформація роздачі $\varepsilon_{\text{розд}}$ внутрішнього діаметра заготовки ЕП, температура склування).

Механічні властивості в склоподібному (при температурі $T = 20 \pm 2$ °C) і високоеластичному ($T = 100$ °C) станах вивчали при іспитах на розрив стандартних затверділих зразків ненаповнених і наповнених ЕК.

Температуру склування T_c визначали із застосуванням термомеханічного аналізу. У свою чергу, величина T_c , як правило, корелює із деформацією роздачі внутрішнього діаметра заготовки $\varepsilon_{розд}$.

Так, зокрема, зниження температури склування T_c свідчить про збільшення еластичності полімерної сітки і деформації роздачі $\varepsilon_{розд}$, і навпаки.

Деформацію роздачі полімерної заготовки $\varepsilon_{розд}$ визначали так:

$$\varepsilon_{розд} = \Delta d / d_o^i,$$

де

$$\Delta d = d_o - d_o^i,$$

а d_o і d_o^i – відповідно внутрішній діаметр полімерної заготовки до і після її деформування.

Експериментальна перевірка можливості використання розроблених муфт, що термоусаджуються, виконувалась шляхом виготовлення муфто-клеєвого з'єднання кінців газових труб із поліетилену низької щільності (ПЕНЦ), що мали зовнішній діаметр 19,8 мм (ТУ 6-19-352-87).

Випробування затверділих зразків ЕП проводили на машині типу ZP-10190 (10 т) при швидкості руху захватів 10 мм/хв. Для запобігання руйнування у захватах машини були виготовлені спеціальні накладки, а для усунення проковзування досліджуваних зразків і покращення зчеплення між вкладишами захватів застосовували двосторонній дрібнозернистий шліфувальний папір.

Кількість досліджуваних зразків на значення технологічного параметру, що варіювався, становило 10.

Проводили визначення наступних фізико-механічних характеристик затверділих ЕП:

Адгезійна міцність при відриві ЕП – відповідно до ГОСТ 14760-69.

Міцність при зсуві ЕП – відповідно до ГОСТ 14759-69.

Границя міцності щодо розтягання ЕП – відповідно до ГОСТ 11262-80.

Міцність при стисненні ЕП – відповідно до ГОСТ 4651-82.

Визначення границі міцності при згинанні ЕП – відповідно до ГОСТ 4648-71.

2.2.4. Методи визначення структурних характеристик епоксидних полімерів

Досліджували такі структурні характеристики вихідних і оброблених УЗ (озвучених) олігомерів, а також затверділих ЕП на їх основі: сорбційну ємність, щільність, оптичну щільність та температуру склування.

Ізотерми сорбції, з однієї сторони, несуть інформацію про структурно-морфологічні особливості сорбентів, а з іншої – про стан сорбату у матриці полімеру і механізм їх взаємодії. При цьому структурна інформація закладена в абсолютному значенні сорбційної ємності.

У свою чергу, температура склування полімеру T_c – його важлива експлуатаційна характеристика, тому що вона відповідає верхньому температурній границі теплостійкості ПКМ.

Визначення сорбційної ємності.

Сорбційну ємність S_D затверділих зразків ЕП визначали за кількістю пари води, що сорбувалась полімером. Кінетика поглинання пари води визначалась по зміні маси полімеру, що підвішувався у вакуумі на пружинних вагах конструкції Мак-Бена. Чутливість ваг складала 0,15 мг/мм. За подовженням зразків слідували за допомогою катетометру КМ-6.

Визначення температури склування полімерів.

Термомеханічні дослідження з метою визначення температури склування полімерів T_c проводили на автоматичній установці, що працювала за принципом постійного навантаження на зразок (зусилля навантаження 0,83 МПа при швидкості нагрівання 0,03 град/с).

Зразки готувались у вигляді таблеток діаметром $7 \cdot 10^{-3}$ м і висотою 10^{-3} м. Термомеханічна крива записувалась на двокоординатному самопишучому пристрої в координатах «деформація – температура».

Температуру склування полімерів T_c визначали з термомеханічної кривої озвученого і вихідного полімеру при його нагріві та переході зі склоподібного до високоеластичного стану.

Визначення густини зв'язуючого (ГОСТ 18329-73).

Густину ЕО (або зв'язуючого) визначали методом гідростатичного зважування зразків у дистильованій воді. Густина зв'язуючого при температурі 20 °С ρ_{20} визначали за формулою:

$$\rho_{20} = \frac{m_1 - m_o}{V_n} + \rho_a, [\text{г/м}^3]$$

де m_1 – уявна маса пікнометру, що наповнений зв'язуючим, г;

m_o – уявна маса пустого пікнометру, г;

V_n – об'єм пікнометру, см³;

ρ_a – густина повітря, що дорівнює 0,0012 г/см³.

Об'єм пікнометру визначають за формулою:

$$V = \frac{m_2 - m_o}{\rho_s - \rho_a}, [\text{см}^3]$$

де m_2 – уявна маса пікнометру, що наповнений водою, г;

ρ_s – густина води при температурі $20 \pm 0,1$ °С, кг/м³.

Визначення оптичної густини D° епоксидних олігомерів.

Оптична густина (міра пропускання світла) – це характеристика оптично прозорих об'єктів, до яких можна віднести ЕП. Кількісне значення визначається як десятичний логарифм величини, оберненої до коефіцієнта світлопропускання.

Оптичну густина D° оптично прозорого ЕО визначали за допомогою методу світлорозсіювання. Після вакуумування олігомера і охолодження його до 20 °С на спектрофотометрі СФ-26 визначали оптичну густина при довжині хвилі $\lambda_o = 540$ нм у залежності від режимів УЗ-модифікації.

2.2.5. Методика дослідження процесу просочування орієнтованих волокнистих наповнювачів епоксидними зв'язуючими

Для досліджень кінетики процесів просочування, дозованого нанесення і попереднього сушіння, властивостей просочених і висушених (як попередньо, так і остаточно) матеріалів, а також експлуатаційних характеристик сформованих муфто-клеювих з'єднань ПЕ-труб, застосовувались як стандартні, так і нестандартні методики.

При дослідженні процесів просочування і попереднього сушіння використовували метод світлопропускання. Цей метод заснований на зміні оптичних властивостей сухого тканого матеріалу (у досліджуваному випадку — склонаповнювача) при зануренні його в полімерне зв'язуюче [11].

Зіставлення різних методів показало, що метод, заснований на реєстрації інтенсивності світлопропускання тонкого прозорого пористого об'єкта (склотканини) у процесі просочування, може бути використаний для вивчення кінетики цього процесу, а також чинників, що впливають на цей процес.

Приготування зразків тканого наповнювача

Викрійку зразків тканого ВН, що досліджувався, здійснювали за допомогою розробленого пристосування для чотиристороннього натягнення тканини в комплекті з дерев'яними фігурними шаблонами для розкрою ВН на прямокутні зразки, струбцинами, різьбярем тканини й затисками для фіксації оброблених кінців зразків (рис. 2.6).

Виготовлене пристосування дозволяє вирівнювати по основі й вутку ділянки тканини, що вирізаються, з розмірами (280 x 280) мм. Тканина фіксувалася в пристосуванні за допомогою притискних планок 1 і дерев'яних прокладок 2, сполучених разом у пакети, між якими розташовувалася тканина 3, що досліджувалась.

Натягнення тканини здійснювалося за допомогою тяги 4. Несуча навантаження частина пристосування складається із жорстко сполучених горизонтальних 5, вертикальних 6 планок та стійок 7. Тяги 4 через петлі 8 і пальці 9 сполучені з притискними планками 1.

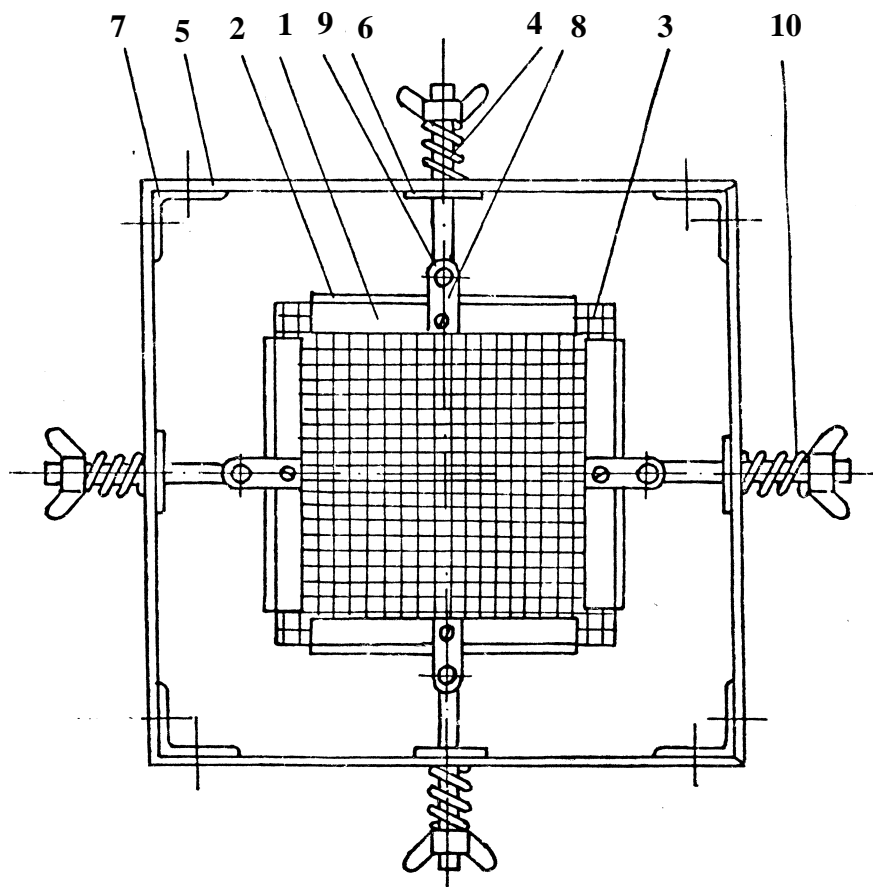


Рис. 2.6. Пристосування для розкроювання зразків тканого наповнювача:

1 – притискні планки; 2 – дерев'яні прокладки; 3 – тканина; 4 – тяги;
5 – горизонтальні планки; 6 – вертикальні планки; 7 – стійки; 8 – петлі;
9 – пальці; 10 – пружина

Для створення дозованого зусилля натягнення служать пружини 10, які надіти на тягу 4. Натяг тканини 3 по основі і вутку здійснюється почерговим стисненням пружин 10.

Розміри зразків тканини шириною 40 мм, що вирізаються, лімітувалися контурами пари шаблонів, які симетрично накладаються з обох сторін на розпрямлену ділянку тканини, і які фіксуються відносно планок 1 струбцинами (на рис. 2.6 не показані).

Шукані зразки тканого наповнювача вирізалися з тканини лезом різьбяра по контурах шаблонів і проклеювалися з двох коротких сторін паперовою накладкою в місці контакту із затисками нижче описаного лабораторного пристрою.

Розроблене пристосування дозволяє одержувати за один розкрій 5-7 зразків смужок тканини. Крім того, за допомогою цього пристосування можна моделювати необхідний фіксований перекис відносно основи при натягненні тканини, який часто зустрічається на промисловому обладнанні для просочування внаслідок конструктивних особливостей натяжних валків і провисання тканини.

Пристрій для дослідження кінетики процесів просочування зразків тканих волокнистих матеріалів

Дослідження кінетики процесів просочування зразків тканих волокнистих матеріалів здійснювали за допомогою лабораторного пристрою, зображеного на рис. 2.7 (а – в), де:

на рис. 2.7, а зображений лабораторний пристрій для дослідження кінетики процесів просочування і попереднього сушіння, вигляд збоку;

на рис. 2.7, б – те ж, вигляд зверху;

на рис. 2.7, в – перетин А–А датчика натягнення на рис. 2.7, б.

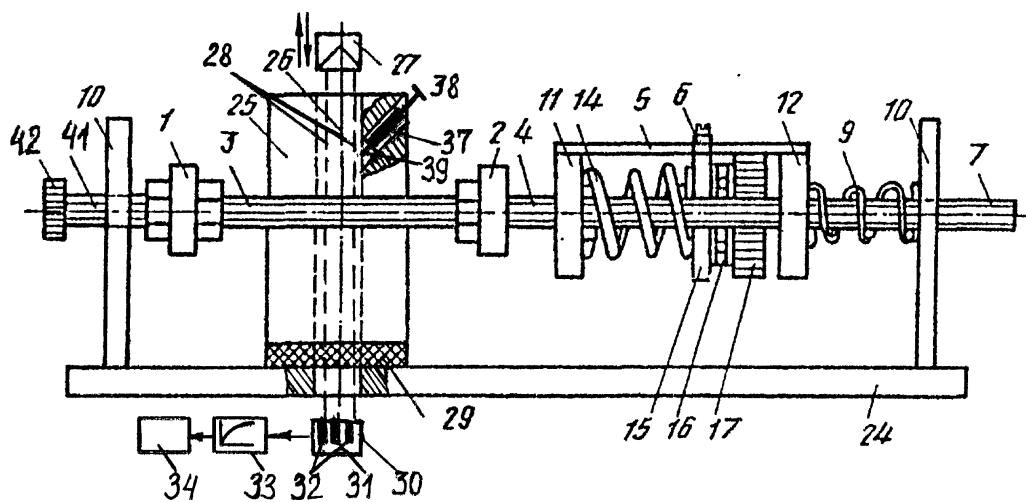
Лабораторний пристрій для дослідження кінетики процесів просочування і попереднього сушіння зразків тканих волокнистих матеріалів складається з плоских затискних елементів 1 і 2 у вигляді траверс для розміщення між ними зразка тканого матеріалу 3.

Причому один з елементів 2 сполучений тягою 4 з пружинним датчиком натягнення зі шкалою 5 і стрілкою 6 для вимірювання зусилля натягнення.

Через плоскі елементи 1 і 2 перпендикулярно до них проходять дві паралельні горизонтальні різбові направляючі 7 і 8, плавність переміщення яких забезпечується за допомогою пружин стиснення 9, розташованих з боку сусідньої до датчика натягнення стійки 10.

Направляючі 7 і 8 спираються на стійки 10 і несуть дві жорстко закріплені на них опори 11 і 12 у вигляді траверс, між якими розміщений аксіально з тягою 4 датчик натягнення у вигляді гвинта 13, що спирається на нерухомі опори 11 і 12. На гвинті 13 розміщена пружина стиснення 14, що контактує з опорою 11, розташованою з боку рухомого затиску-траверси 2, і пересувною направляючою втулкою 15.

Втулка 15 має можливість горизонтального переміщення вздовж гвинта 13 і сполучена через підпорний підшипник 16 з гайкою 17, розміщеною з боку другої сусідньої до стійки 10 опори 12.



a

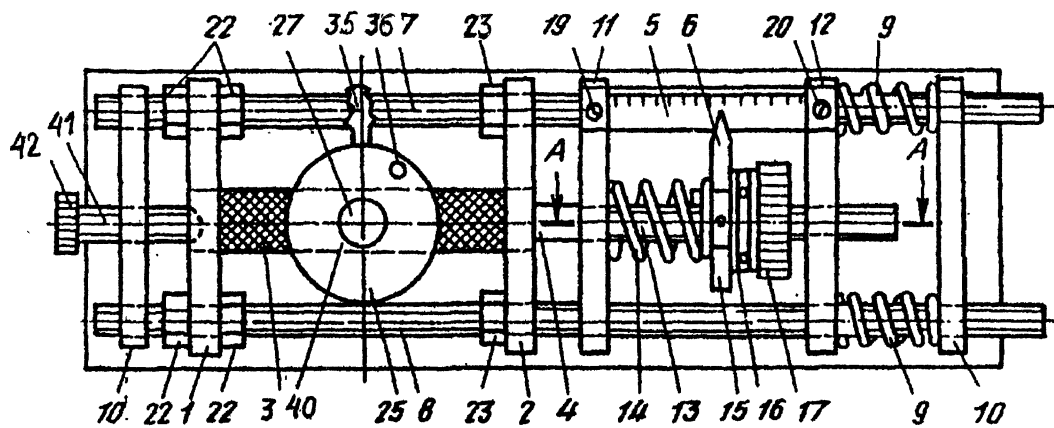


Рис. 2.7, аркуш 1

A—A

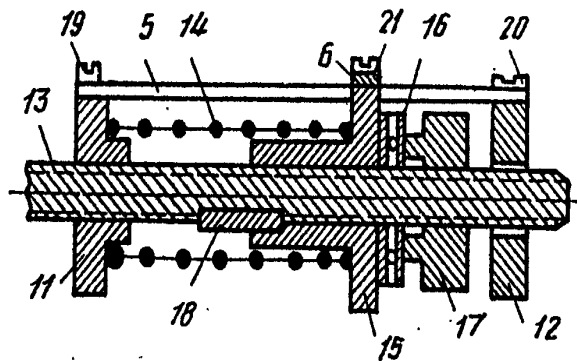


Рис. 2.7, аркуш 2. Лабораторний пристрій для дослідження кінетики процесів просочування: а – вигляд збоку; б – вигляд зверху;

в – перетин А—А датчика натягнення на рис. б;

- 1, 2 – затискні елементи; 3 – зразок тканого матеріалу; 4 – тяга;
 5 – датчик натягнення зі шкалою і стрілкою 6; 7, 8 – направляючі;
 9, 14 – пружини стиснення; 10 – стійки; 11, 12 – опори; 13 – гвинт;
 15 – направляюча втулка; 16 – підпорний підшипник; 17 – гайка;
 18 – шпонка; 19–21, 41 – гвинти; 22, 23 – гайки; 24 – станина;
 25 – місткість зі зв'язуючим; 26 – циліндричний отвір;
 27 – джерело світла; 28 – пучок світлового випромінювання;
 29 – теплоізолююча прокладка; 30 – приймач світла;
 31, 32 – фотоелектричні приймачі;
 33 – реєстратор величини коефіцієнта світлопропускання;
 34 – засіб для накопичення інформації; 35 – штуцер;
 36 – канал для подачі зв'язуючого 37; 38 – дозатор зв'язуючого;
 39 – впорскуючий елемент; 40 – горизонтальний проріз;
 42 – головка гвинта 41

На поверхні гвинта 13 на внутрішній поверхні направляючої втулки 15 виконані відповідні поздовжні шпонкові пази (на рис.2.7, в не показані) для розміщення в них шпонки 18.

Шкала 5 датчика натягнення розміщена між опорами 11 і 12 і кріпиться (але може бути фіксована до будь-якої з опор 11 або 12) до них гвинтами 19 і 20, а стрілка 6 кріпиться на направляючій втулці 15 гвинтом 21. Нерухомий плоский затиск 1 фіксується відносно направляючих 7 і 8 гайками 22, а рухомий затиск 2 – гайками 23. Стійки 10 фіксуються на станині 24, на якій розміщена місткість зі зв'язуючим 25, що обігрівається.

Місткість 25 виконана у вигляді циліндричного дюралевого осередку з вертикальним циліндричним отвором 26 для проходження світлових променів від розташованого над зразком 3 джерела світла 27 (як модульованого, так і демодульованого) з довжиною хвилі від 400 нм до 700 нм, і також слугує для

встановлення відповідного температурного режиму попереднього сушіння просоченого зразка.

Внутрішня поверхня циліндричного отвору 26 викрашена в чорний колір для запобігання ефекту рефлексу світлового випромінювання.

Джерело світла 27 виконано з можливістю генерації циліндричного пучка 28 світлового випромінювання змінного діаметру (на рис. 2.7, *а* граничні утворюючі циліндричного променя показані штриховою лінією).

Між місткістю 25, що обігрівается, і станиною 24 розташована для виключення нагріву станини теплоізолююча прокладка 29. Джерело світла 27 також виконано з можливістю переміщення (як вертикального, так і кутового) відносно приймача світла 30.

Світлове випромінювання, що пройшло через зразок 3, реєструється приймачем 30, який виконаний у вигляді фотоелектричних приймачів для вимірювання як світла 31, що пройшло, так і відображеного 32 світла (на рис. 2.7, *б* їх дві шт.).

При цьому приймач світла 30 послідовно сполучений із засобом для реєстрації величини коефіцієнта направленої світлопропускання 33, у якості якого використовувався самописець типу КСП-4 (ГОСТ 7164–66).

Засіб для реєстрації величини коефіцієнта направленої світлопропускання 33 послідовно сполучений із засобом 34 для накопичення інформації про величини коефіцієнтів направленої світлопропускання, світловідбивання, матеріали, що досліджуються, і ЕЗ 37, що використовуються.

У місткості 25 (у верхній і нижній її половинах) є штуцера 35 для подачі і зливу теплоносія. Вісь вертикального циліндричного отвору місткості 25, що обігрівается, пов'язана з поздовжньою віссю каналу 36 для подачі зв'язуючого, у якому розміщена з можливістю переміщення вздовж каналу 36 місткість зі зв'язуючим 37. Поздовжня вісь каналу 36 для подачі зв'язуючого розташована під гострим кутом до поверхні зразка 3 з метою локалізації місця нанесення зв'язуючого 37 на поверхню зразка 3, що просочується, у зоні просочування.

Місткість зі зв'язуючим виконана у вигляді дозатора 38 зв'язуючого 37, на кінці якого з боку вертикального циліндричного отвору 26 розташований впорскуючий елемент 39.

При цьому як дозатор зв'язуючого використовують калібрований шприц, а як впорскуючий елемент використовують змінні голки зі змінним внутрішнім діаметром для регулювання величини натиску (маси) одноразової дози зв'язуючого, що наноситься.

У центральній зоні місткості 25 розробленого лабораторного пристрою виконаний горизонтальний проріз 40 для розміщення зразка ВН 3, що досліджується. Зразок 3 фіксується відносно плоских елементів 1 і 2 за допомогою затисків, розташованих усередині плоских елементів (на рис. 2.7, *а* і рис. 2.7, *б* не показані).

Для переміщення зразка 3 при фіксованому натягненні служить гвинт 41 з головкою 42. Як джерело випромінювання 27 використовували лампу галогенну КГМ9-70, в якості фотодіодів 31 і 32 використовували фотодіоди ФДК-142-01 і ФДК-9Е-111Е.

Дослідження кінетики процесу просочування

При дослідженні кінетичних параметрів процесу просочування тканих волокнистих матеріалів використовували спосіб, що полягає в деформуванні зразка матеріалу, подачі на нього зв'язуючого й реєстрації міри просочування зразка в часі (див. рис. 2.7). При цьому деформування зразка здійснюють шляхом його розтягнення, зв'язуюче подають на поверхню зразка зверху, а міру просочування оцінюють по значенню світлопропускання тканого зразка, що просочується.

Коефіцієнт направленого світлопропускання k_τ обчислюється за формулою:

$$k_\tau = \frac{\Phi_{np}}{\Phi_{pod}},$$

де Φ_{np} – сигнал на виході приймача (30) випромінювання, що пройшло;

Φ_{pod} – сигнал на виході приймача (джерела 27) випромінювання, що подається.

Величина ступеню просочування B_{np} визначається за формулою:

$$B_{np} = \frac{\Delta U_{max} - \Delta U}{\Delta U_{max}} \cdot 100, \%$$

де ΔU є різниця напруг, які пропорційні токам короткого замикання фотоелементів 31 і 32, що розташовані на іншому боці від джерела світлового випромінювання, яке вони фіксували.

При цьому $\Delta U = \Delta U_{max}$, коли скляний наповнювач ще не торкається поверхні зв'язуючого, а $B_{np} = 0\%$. В іншому крайньому випадку $B_{np} = 100\%$, якщо повністю просочені і змочені скловолокна не визивають зменшення інтенсивності світла. Але внаслідок існуючої невеликої різниці показників заломлення олігомери і скла це теоретично неможливо.

Побудова кінетичних кривих процесу просочування

Кінетичні криві процесу просочування тканих наповнювачів полімерними зв'язуючими будували на основі усереднення п'яти кінетичних кривих, отриманих при фіксованому значенні технологічного параметру процесу просочування і попереднього сушіння, що варіювався.

При статистичній обробці отриманих кінетичних кривих середня величина вимірів мала надійність в межах $P = 95\%$.

2.2.6. Методика визначення властивостей затверділих зразків препрегів на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів та епоксидних зв'язуючих

Визначення вмісту ЕЗ у просоченому наповнювачі.

Визначення вмісту ЕЗ в наповнювачі здійснювали для контролю нанесення ЕЗ в просоченому тканому наповнювачі за допомогою вагового метода по різниці мас просоченої зв'язуючим і непросоченої (вихідної) склотканини, віднесеної до маси зразка просоченої склотканини.

Шукану величину C , %, визначали по одній із наведенових формул:

$$C = \frac{A_2 - A_1}{A_2} \cdot 100\%, \quad C = \frac{A_2 - A_1}{A_1} \cdot 100\%,$$

де A_1 – маса непросоченого зразка наповнювача, г;

A_2 – маса просоченого зразка наповнювача, г.

При розрахунках перевагу віддають першій з наведенових формул.

2.2.7. Методи визначення експлуатаційних характеристик муфто-клеєвих з'єднань полімерних труб

Якість активації (модифікації) поверхні ПЕТ оцінювалося по міцності сформованого бандажного з'єднання (при з'єднанні тільки двох ПЕТ, без вставки) при його розриві.

Для розміщення випробуваних бандажних з'єднань у захватах розривної машини були виготовлені спеціальні пристосування, що запобігали вислизанню кінців ПЕТ і дозволяли витримувати максимально можливе навантаження без руйнації кінців ПЕТ у місці їхнього кріплення [66].

Одні механічні випробування на розрив σ_R не дають повного уявлення про можливість досліджуваного бандажного з'єднання, тому що за їхньою допомогою не можна промодельовати реальні умови експлуатації. Тому проводили також гідравлічні іспити.

В експериментах фіксувався максимальний тиск P_{Γ} , що витримувало муфто-клеєве з'єднання без втрати герметичності (руйнації), або тиск, який є максимально досяжним за даних технічних умов. При цьому з вимог техніки безпеки тиск у системі не піднімали вище за $P_{\Gamma \max} = 3$ МПа.

2.3. Експериментально-статистична обробка результатів вимірювань та оптимізація технологічних і режимних параметрів

По результатам експериментальних досліджень визначали середнє значення \bar{x} досліджуваної дискретної випадкової величини x за формулою:

$$\bar{x} = \frac{1}{N^{\hat{a}}} \sum_{i=1}^N x_i,$$

де $N^{\hat{a}}$ – число випробувань;

x_i – значення досліджуваної випадкової величини при i -му випробуванні.

Середньоквадратичне відхилення $\bar{S}_{\sigma}(x)$ дискретної випадкової величини x характеризує розсіювання експериментальних даних і визначається за формулою:

$$\bar{S}_{\sigma}(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - N\bar{x}^2}{N^{\hat{a}} - 1}}.$$

Коефіцієнт варіації k_v визначають за величиною середньоквадратичного відхилення по формулі:

$$k_v = \frac{\bar{S}_{\sigma}(x)}{\bar{x}} \cdot 100, [\%]$$

Точність середнього арифметичного $\tilde{\varepsilon}$ визначають так:

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\bar{x}}{\frac{\sqrt{N^{\hat{a}}}}{\tilde{f}}},$$

де \tilde{f} – критерій точності, що залежить від числа вимірів $N^{\hat{a}}$ і обраної ймовірності знаходження розрахованих величин середньоарифметичного всередині довірчого інтервалу $(\bar{x} - \tilde{\varepsilon}, \bar{x} + \tilde{\varepsilon})$.

Що стосується вибору математичних методів планування експерименту, які застосовуються для оптимізації параметрів фізичної і хімічної модифікації ЕК, то згідно [96–97], при детальному вивченні локальної області факторного простору (тобто простору, який утворюють вже раніше досліджувані вхідні технологічні параметри), до цього вже приблизно вивченої, слід обирати саме D -оптимальний план реалізації експерименту.

Останній, як правило, і застосовується для вирішення задач такого типу, так як дозволяє отримувати план реалізації експерименту з меншою кількістю точок, на відміну від повнофакторного експерименту. Такий вибір значно зменшує сировинні, часові й енергетичні витрати на реалізацію D -оптимального плану.

Тому, скориставшись цим, можна синтезувати D -оптимальний план з мінімально можливою для більш-менш достовірної інформації кількістю експериментів, величина яких, звичайно, є більшою за кількість факторів, і в

результаті регресивного аналізу знайти коефіцієнти шуканої математичної моделі.

Синтез D -оптимального плану та статистичну обробку отриманих експериментальних даних проводили за допомогою програмного продукту STAT-SENS [98].

Відповідно до використовуваної методики обробки експериментальних даних [97], проводили також перевірку однорідності дисперсій та оцінку значимості коефіцієнтів для математичних моделей, отриманих для досліджуваних процесів фізико-хімічної модифікації ПКМ.

Для перевірки гіпотези про адекватність отриманої математичної (експериментально-статистичної) моделі необхідно співставити досягнуту точність моделі з величиною, яка характеризує точність спостережень. Якщо похибки, що характеризують точність моделі, перевищують похибки спостережень, то гіпотеза про адекватність моделі відхиляється [97, 99].

Так як перевірка адекватності отриманих моделей досліджуваних процесів фізичної і хімічної модифікації проводилась за допомогою статистичного критерію Фішера F , то вважали, що рівняння регресії адекватно описує досліджуваний процес виготовлення ЕК, якщо остаточно дисперсія (дисперсія адекватності) $s_{ост}^2$ вихідної величини $Y_i^p(X) = Y_{розр}$, розрахованої по рівнянню регресії відносно експериментальних даних Y_i , не перебільшує в статистичному сенсі похибку експериментальних досліджень [100].

Слід зазначити, що для визначення шуканої похибки експериментальних досліджень необхідно мати декілька значень вихідної змінної $Y_{розр}$, вимірюваної при однакових умовах. У зв'язку з цим необхідно проводити паралельні експерименти. При цьому вважають, що отримане рівняння регресії адекватно описує досліджуваний процес, якщо виконується така нерівність:

$$F_p = s_{ост}^2 / s_o^2 < F_T,$$

де s_o^2 – дисперсія відносно середнього \bar{Y} ;

$s_{ост}^2$ – остаточно дисперсія;

F_T і F_p – відповідно теоретичне (табличне) і розраховане значення критерію Фішера.

Дисперсія відносно середнього s_o^2 дорівнює:

$$s_o^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2}{N_{II} - 1},$$

де N_{II} – число паралельних вимірювань показника.

Остаточна дисперсія $s_{ост}^2$ дорівнює:

$$s_{ост}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (Y_{розр} - Y_i)^2}{m - n},$$

де різниця $m - n = \varphi_1$ – число ступенів свободи, що є різницею між числом експериментальних точок (m) і числом коефіцієнтів у рівнянні, включаючи вільний член (n);

Але якщо паралельні експерименти не проводять (у зв'язку з необхідністю витратити у цьому випадку багато енергетичних та сировинних ресурсів), то розрахувати дисперсію (похибку) експериментів у цьому випадку неможливо. Тоді замість перевірки адекватності складеного рівняння регресії виконували оцінку якості апроксимації дослідних (експериментальних) точок прийнятим рівнянням регресії.

Таку перевірку здійснювали порівнянням остаточної дисперсії $s_{ост}^2$ та дисперсії s_o^2 відносно середнього \bar{y} по всім дослідом. При цьому вимога, за якої рівняння регресії має сенс, виражається нерівністю $F_p > F_T$.

Що стосується іншого аспекту оптимізації технологічних параметрів фізичної та хімічної модифікації, то відомо [97], одним із найвдаліших методів розв'язання задачі оптимізації технологічних процесів з будь-якою кількістю відгуків (Y_i) є використання узагальненого критерію оптимізації Харінгтона і так званої функції бажаності D , на базі яких і побудований математичний апарат STAT-SENS [98].

При її побудові вимірювані значення відгуків перетворюють у безрозмірну шкалу бажаності d з інтервалами її зміни від 0 до 1. При цьому значення $d(D) = 0$ відповідає абсолютно неприпустимому значенню відгуку, а $d(D) = 1$ – найбажанішому значенню відгуку. Тому при знаходженні оптимальних значень проводили багатокритеріальну оптимізацію із залученням функції бажаності Харінгтона.

Крім того, при здійсненні пошуку компромісної точки, тобто точки, яка б задовольняла значення всіх технологічних чи експлуатаційних характеристик ПКМ, значення змінних розігрували згідно з нормальним законом розподілу. При цьому найкращі та найгірші значення вихідної змінної Y були вибрані відповідно до апріорної інформації про особливості технологічного процесу фізико-хімічного формування ПКМ та про бажані результати експерименту, які можна отримати за даних умов.

Крім того, для досліджуваних математичних моделей визначали такі статистичні характеристики, як SSE , SSR , $r_{x,y}$ та R^2 , де:

SSE – сума квадратів помилок, що дорівнює:

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2,$$

де y_i – експериментальні дані;

\hat{y}_i – розраховані за допомогою апроксимуючого поліному значення вихідної величини;

SSR – сума квадратів, що пояснює регресію, і яка обчислюється як квадрат різниці між середнім значенням вихідної змінної \bar{y} та розрахованим значенням \hat{y}_i :

$$SSR = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 ;$$

де $r_{x,y}$ – коефіцієнт кореляції, що дорівнює:

$$r_{x,y} = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sqrt{\text{var}(x) \cdot \text{var}(y)}} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} .$$

При цьому чисельник виразу для $r_{x,y}$ обчислюється так:

$$\text{cov}(x, y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(x_i - \bar{x} \right) \left(y_i - \bar{y} \right),$$

де x_i, y_i – експериментальні значення відповідно незалежної та залежної змінної;

\bar{x}, \bar{y} – середнє експериментальне значення відповідно незалежної та залежної змінної.

У свою чергу, множники знаменника виразу для $r_{x,y}$ обчислюються так:

$$\text{var}(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(x_i - \bar{x} \right)^2 ; \quad \text{var}(y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(y_i - \bar{y} \right)^2 ,$$

а R^2 – коефіцієнт детермінації, що є квадратом коефіцієнта кореляції $r_{x,y}$.

ТЕМА 3. ПРОГНОЗУВАННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ПРОСОЧЕННЯ ПРИ ОДЕРЖАННІ ВОЛОКНИСТО НАПОВНЕНИХ ВИРОБІВ З КОМПОЗИЦІЙ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ

У даному розділі описуються отримане уточнене прогностичне кінетичне рівняння процесу просочування ВН ЕЗ з використанням класичної теорії фільтрації для ламінарної течії в'язкої неньютонівської рідини, що не стискується, з урахуванням структурних характеристик ВН як капілярно-пористого тіла, а саме: пористості, питомої внутрішньої поверхні, ефективного (еквівалентного) капілярного радіуса.

Аналізуються вперше розроблені здобувачем методики визначення структурних характеристик орієнтованих ВН (ОВН) при просочуванні і створені статистичні моделі для прогнозування значень ефективного капілярного радіуса у залежності від зусилля натягнення орієнтованих і тканих ВН при просочуванні з експериментальною перевіркою їх адекватності на основі використання оптичного методу світлопропускання.

3.1. Прогнозування кінетичних параметрів процесу просочування орієнтованих і тканих волокнистих наповнювачів епоксидними зв'язуючими

Прогнозування кінетики технологічного процесу просочування орієнтованих і тканих ВН ЕЗ базується, перш за все, на аналізі структури ВН.

3.1.1. Будова і капілярна структура орієнтованих та тканих волокнистих матеріалів

Капілярну структуру ВН слід віднести до найважливіших факторів, що впливають на швидкість і повноту процесу просочування. Адже надходження просочувальної рідини в ці матеріали є процесом, яким в основному управляють закони капілярності і в'язкості [101 – 107, 109].

Досить очевидно, що у загальному випадку капілярна структура будь-якого волокнистого матеріалу складається із мікроструктури речовини волокна, з якого він складається, а також із макроструктури волокнистого матеріалу. Причому діаметр капілярів обох структур є зовсім різного порядку. Тому доречно розглянути обидві капілярні структури окремо.

Капілярна структура волокон

На рис. 3.1 наведена схема будови рослинного волокна, яка була запропонована Фрей-Віслінгом [105]. Ця схема враховує деякі морфологічні особливості волокон, а саме: наявність фібрил з діаметром біля 0,4 мкм, що відповідає виокремлюваній здатності мікроскопу, а також більш дрібних мікрофібрил.

Окремі природні текстильні волокна є пучком макроскопічних фібрил, між якими розташовані мікроскопічні капілярні простори (див. рис. 3.1). У свою чергу, мікроскопічні фібрили складаються із пучків субмікроскопічних фібрил, між якими знаходяться грубі щілини і пустоти з поперечником $(50 - 130) \text{ \AA}$, що чергуються з тонкими капілярами, які мають поперечник не більш 10 \AA . Мікроскопічні і субмікроскопічні капілярні простори обумовлюють всмоктування рідин сухими волокнами при набуханні.

Структура хімічних волокон значно простіша, хоча ці волокна в більшості випадків складаються також із пов'язаних між собою кристалітів. Відпадають деякі морфологічні особливості волокна: існування фібрил, наявність центрального каналу тощо.

Розглянувши будову волокна загалом, зупинимося трохи детальніше на аналізі діаметру пор його капілярів. Пористість природного рослинного волокна надзвичайно важко визначити через його форму.

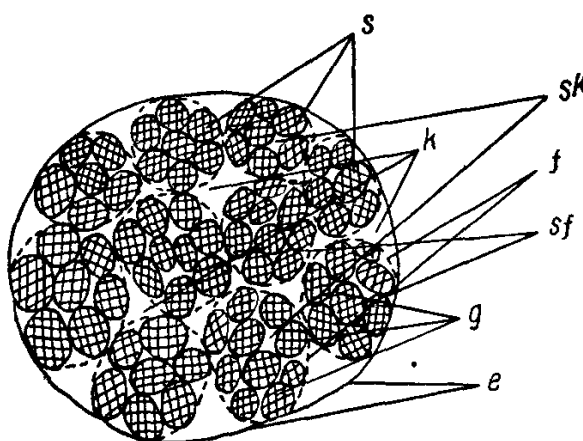


Рис. 3.1. Схема будови натурального текстильного волокна по Фрей-Віслінгу [105]:

- e – окреме волокно;
- f – мікроскопічні фібрили;
- k – мікроскопічні капілярні простори;
- sf – субмікроскопічні фібрили;
- sfc – субмікроскопічні капілярні простори;
- g – кристалічні просторові ґрати;
- s – щілини між кристалітами

Тому роботи по визначенню пористості цих волокон, зокрема целюлози, проводили головним чином із целофановими плівками, отриманими з регенованої целюлози.

У зв'язку з тим, що при фарбуванні плівки з регенованої целюлози остання поводить себе так само, як і рослинна бавовна, можна вважати, що в обох

випадках є подібна структура. Загальний висновок із цих робіт зводиться до того, що діаметр капілярів у целофані складає не більше за $(40 - 60) \text{ \AA}$.

Пористість синтетичних волокон, таких як поліамідне (капрон, нейлон) або поліетилентерефталатне (лавсан, терілен, тревіра), ймовірно, дуже мала в зв'язку з технологією їх отримання й компактністю укладання макромолекул у цих волокнах.

На рис. 3.2 зображені кінетичні криві, що характеризують здатність різних синтетичних волокон просочуватися латексом №16 із вмістом сухого залишку 400 г/л за даними [105].

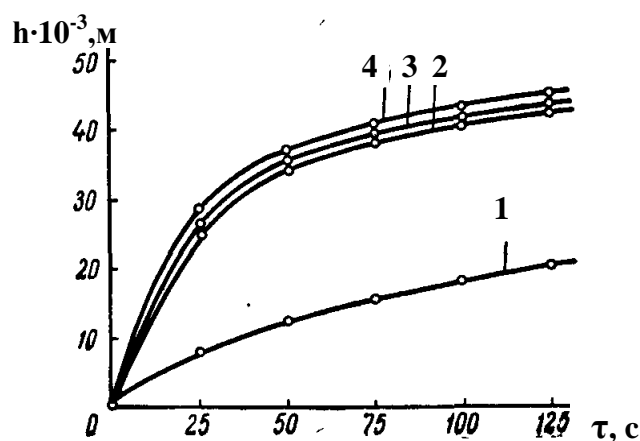


Рис. 3.2. Кінетика просочування латексом партії №16 різних синтетичних волокон від часу просочування τ за даними [105]:

1 – лавсанове; 2 – хлоринове; 3 – нітронове; 4 – капронове

З рис. 3.2 видно, що капронове, нітронове і хлоринове волокна просочуються латексом №16 приблизно однаково. По здатності просочуватися латексом вони близькі до відвареного бавовняного волокна.

Лавсанове волокно просочується латексом №16 значно гірше, що, очевидно, пояснюється присутністю в молекулах цього волокна порівняно слабкополярних ефірних груп і щільною упаковкою макромолекул.

Це сприяє взаємодії цих груп одна з одною. По здатності просочуватися латексом лавсанове волокно є близьким до невідвареного бавовняного волокна.

На рис. 3.3 представлені ті ж дані для латексу партії №16 у вигляді залежності рівня просочування h від $\sqrt{\tau}$ за даними [105]. Як видно, експериментальні точки в цьому випадку чудово укладаються на прямих.

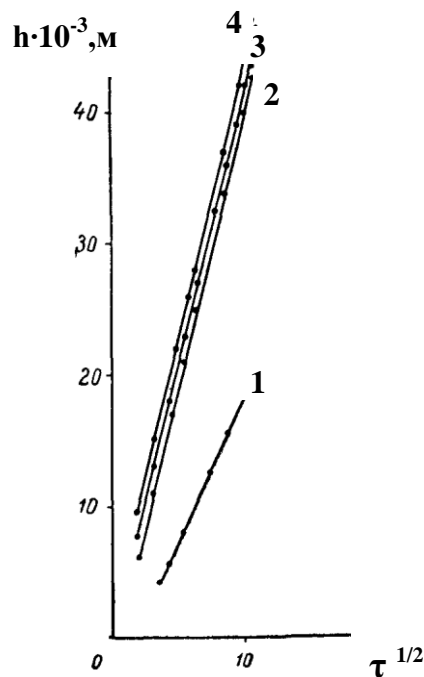


Рис. 3.3. Кінетика просочування латексом партії №16 різних синтетичних волокон від часу просочування τ за даними [105]:
 1 – лавсанове; 2 – хлоранове; 3 – нітронове; 4 – капронове

Зазначимо, що на рис. 3.2 – 3.3 представлені характерні кінетичні криві просочування волокнистих матеріалів полімерними зв'язуючими.

На закінчення потрібно підкреслити, що одного тільки геометричного уявлення про пористість недостатньо для пояснення різної здатності проникнення рідин у волокно. На проникнення рідини у волокно вельми сильно можуть впливати взаємодія рідини з речовиною поверхні стінок (адсорбція), сили електростатичного тяжіння або відштовхування тощо.

Таким чином, проникнення просочувальної рідини в глибину капілярів, що є в окремих волокнах, особливо за ті короткі терміни, протягом яких відбувається просочування, не може бути значним.

Незмірно більше значення для практики має проникнення просочувальної рідини в простори між волокнами (міжволоконний простір чи пенетрація) або нитками волокнистого матеріалу, про що йдеться далі.

Будова і капілярна структура тканин

У цьому підрозділі коротко освітлені, головним чином, проведені в роботах [11, 105] дослідження по будові і по визначенню капілярної структури щільних багатошарових тканин, що найчастіше піддаються просочуванню з метою надання їм стійкості, водонепроникності, підвищеного опору стиранню й хорошій здатності утворювати міцний зв'язок з покриттям. Це дозволяє застосовувати їх як основу для виготовлення гумовотехнічних виробів,

шкірозамінників, різноманітних ПКМ, у т.ч. армованих ЕП.

Слід відзначити, що найбільш поширеними видами переплетень тканин, що застосовуються як наповнювач у процесі формування шаруватих пластиків, є полотняне, саржеве, сатинове й атласне. Ці види переплетень здійснюють вплив на капілярну структуру тканин.

Капілярна структура таких матеріалів, як волокнисті полотна і корд, не є постійною, а у великій мірі залежить від умов, в яких знаходяться ці системи, і зокрема, від механічних впливів, яких вони зазнають в різних технологічних процесах (стиснення між направляючими і віджимними роликками, розтягнення в просочувальному агрегаті тощо). Тому нижче буде розглянута капілярна структура тільки тканин, що визначається в основному процесом прядіння і ткацтва, і що є більш або менш постійною.

Значення істинного і уявного об'ємів пор тканини, що непросочилася, дає технологу вказівку на максимальне заповнення пор тканини, якого можна чекати при просочуванні, і дозволяє використати для характеристики міри просочування «коефіцієнт просочування», під яким мають на увазі відношення об'єму пор, заповнених рідиною, до загального об'єму пор тканини.

Крім того, порівняння істинної й уявної пористості до і після імпрегнування (просочування) може дати істотні вказівки і на зміну санітарно-гігієнічних властивостей тканини. Установлення максимального діаметру пор має велике практичне значення, оскільки, як ми побачимо нижче, саме по цих порах відбувається в основному проникнення полімерної рідини в тканину.

Нарешті, дуже важлива для технолога і експериментальна крива розподілу пор по діаметру, оскільки це дозволяє вирішити вельми неясне до цього часу питання про те, наскільки можливі при просочуванні тканини явища, що дозволяють відфільтровувати частки дисперсій розчинів полімерних зв'язуючих, і яким максимальним розміром із цієї точки зору повинні володіти частки дисперсій розчинів полімерних зв'язуючих.

3.1.1.1. Фізичне моделювання структури орієнтованих та тканих волокнистих матеріалів

Для розуміння механізму й успішної розробки просочувальних і сушильних операцій та реалізуючого їх технологічного устаткування при отриманні намотувальних конструкцій із композитів на основі полімерних матриць і ОВН у вигляді ровінгів, джгутів, тканин тощо, первинне значення має вивчення всього комплексу «елементарних» явищ перенесення рідини і вологи, складаючих фізичну сутність реальних операцій просочення і сушіння капілярно-пористих середовищ (тіл) [275].

В даний час існують два основні підходи до проектування параметрів технології і розрахунку елементів конструкцій композитів на основі ОВН: феноменологічний та структурний [320].

Перший заснований на розгляді композиту як монолітного матеріалу з деяким тензором приведених пружних (в'язкопружних) характеристик; другий

— на припущенні про гетерогенність властивостей досліджуваного континуума з циліндричними включеннями довільного перетину.

Останній підхід, який надалі вибраний як базовий, дозволяє коректніше моделювати параметри технології і проводити проектування параметрів технології та розрахунок напружено-деформованого стану конструкцій з урахуванням конкретного виду навантаження, оскільки враховує реальну структуру досліджуваних композитів.

Метою проведених досліджень був аналіз деяких структурних моделей капілярно-пористих тіл, на базі яких здійснюється вибір адекватної фізичної моделі капілярно-пористого середовища на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів, що, у свою чергу, використовується для прогнозування технологічних параметрів одержання виробів з композицій епоксиполімерів, зокрема, в процесах просочування і сушіння.

Аналіз деяких структурних моделей капілярно-пористих тіл

Загальноприйняте розподілення капілярно-пористих тіл на корпускулярні і капілярні. У тілах корпускулярної будови пори утворені порожнечами між частками, складовими скелет тіла. Розмір і форма пор визначаються розміром і формою часток, що їх становлять, а також їх взаємним розташуванням. У тілах капілярної будови пори є каналами і порожнинами.

Багато матеріалів мають змішану структуру, що є комбінацією капілярної і корпускулярної структур. Вони відносяться до бідисперсних структур.

Окрім названих структур, виділяють пластинчасті, такі, що складаються з пластинок, і волокнисті, такі, що складаються з волокон і ниток. Переважно розгляду останніх присвячена дана стаття.

Структура капілярно-пористих тіл надзвичайно різноманітна. Проте загальним для них є наявність твердої фази і системи порожнеч у вигляді каналів і порожнин. Тверду фазу називають скелетом або каркасом тіла, а систему порожнеч — простором пор.

Об'ємна частка порожнеч — це пористість ε , поверхня порожнеч — внутрішня поверхня, а її величина, віднесена до одиниці об'єму тіла, — питома поверхня $S_{уд}$.

Пористі тіла корпускулярної структури зазвичай уявляються у вигляді деякого укладання сфер. Основним параметром корпускулярної структури слугує координаційне число упаковки N_y — число контактів сфер із сусідніми сферами, що характеризує упаковку часток.

Найбільш проста упаковка сфер, центри яких розташовані по вершинах куба, показана на рис. 3.4. Для кубічної упаковки $N_y = 6$, а об'ємна частка порожнеч становить $e = 0,4764$.

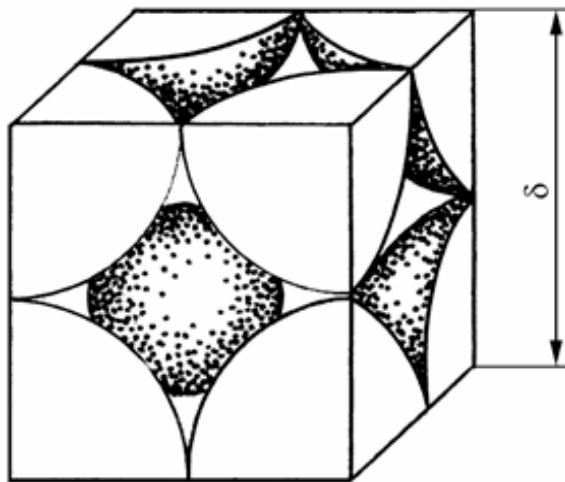


Рис. 3.4. Кубічна упаковка сфер

У реальних матеріалах частки упаковані хаотично, а розподіл N_y підкоряється розподілу Гауса (3.1):

$$f(N_y) = \frac{1}{\sigma_N \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{N_y - \langle N_y \rangle}{\sigma_N} \right)^2 \right], \quad (3.1)$$

де $\langle N_y \rangle$ — середнє значення;

σ_N — дисперсія розподілу.

Зокрема, для випадкової упаковки з $e = 0,41$ (що найчастіше зустрічається для сипких зернистих матеріалів) значення $\langle N_y \rangle = 7,87$, а $\sigma_N = 1,47$.

Капілярні моделі є простором пор у вигляді системи каналів з певними геометричними властивостями. На рис. 3.5 показані деякі найбільш часто використовувані структурно-мережеві моделі капілярних тіл у вигляді одновимірних моделей [321].

У моделі однакових прямих каналів (рис. 3.5, а) основні параметри — об'ємна частка каналів і їх діаметр. У моделі однакових паралельних звивистих каналів (див. рис. 3.5, б) вводиться додатковий параметр — коефіцієнт звивистості β_o .

Для урахування застійних зон в пористих матеріалах і їх впливу на дисперсію домішки застосовують модель каналу з тупиковими порами (рис. 3.5, в). Тут для урахування впливу тупикових пор вводиться додаткова величина — об'ємна частка тупикових пор.

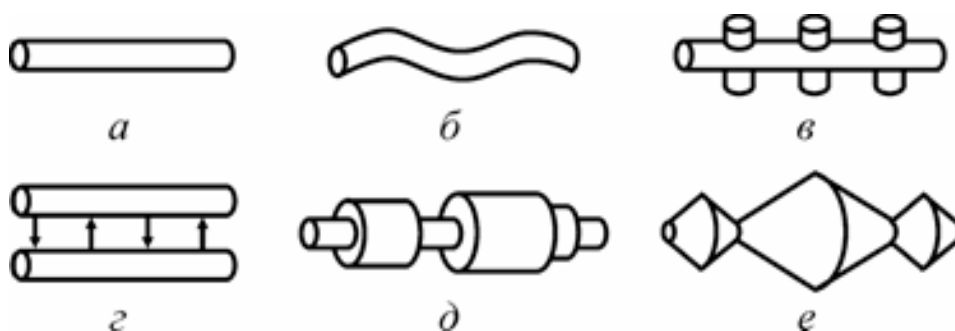


Рис. 3.5. Прості капілярні моделі:

a – прямий канал; *б* – звивистий канал;
в – канал з тупиковими порами, що відходять;
г – система паралельних каналів з ідеальним зв'язком;
д – серійна модель; *е* – періодичний гофрований канал

У тих випадках, коли дифузія або фільтрація речовини моделюється неоднорівномірною задачею і виникає додаткове перенесення речовини упоперек каналів, застосовують модель каналів, зв'язаних один з одним, наприклад, розвиненою системою мікропор. Така ідеалізація набула назву моделі паралельних капілярів з ідеальним зв'язком.

У серійних моделях (рис. 3.5—*д*) враховують змінність перетину пор, наявність звужень і розширень. Діаметр капіляра в серійних моделях змінюється скачкоподібно. Гофровані капіляри (рис. 3.5—*е*), на відміну від серійних моделей, мають діаметр, що безперервно змінюється.

Таким чином, замінюючи простір пор системою одновимірних каналів, можна врахувати звивистість, гофрування пор, їх різні розміри і форму, наявність застійних зон.

Проте такі важливі властивості пористих тіл, як взаємозв'язок окремих капілярів і перехрещеність простору пор, практично не враховуються. З цієї причини система одновимірних капілярів може бути використана для адекватного опису капілярних явищ лише для деяких випадків.

В той же час решітчасті моделі якнайповніше відображають просторову структуру пористого середовища, взаємозв'язок складових їх елементів.

На рис. 3.6 представлені деякі моделі регулярних решіток. Модель квадратних решіток, у вузлах якої розташовані частки різної форми (рис. 3.6, *а*), може бути використана, наприклад, для опису процесів просочення, фільтрації і дифузії у пористому середовищі, утвореному частками.

Для опису подібних процесів у пористому середовищі, що складається з часток, які мають вищеписану структуру, застосовують бідисперсні моделі пористого середовища (рис. 3.6, *б*).

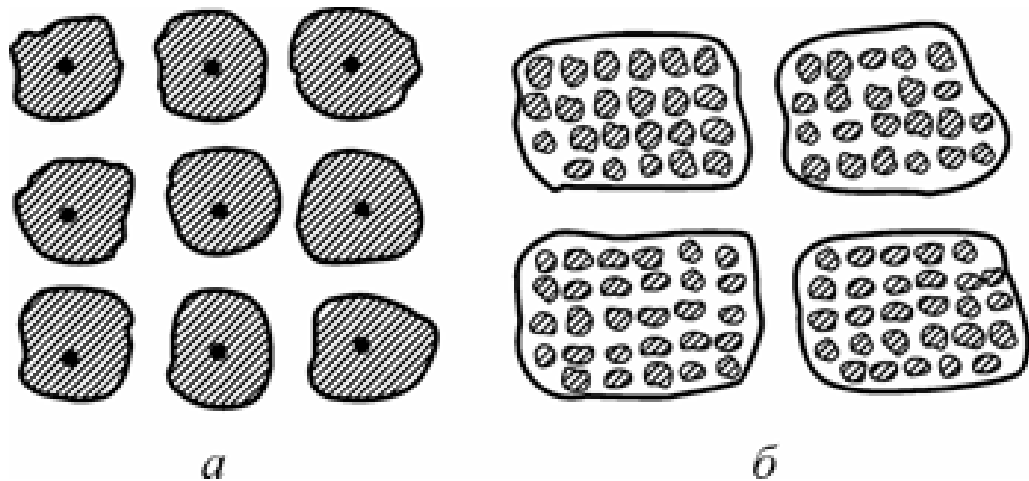


Рис. 3.6. Решітчасті регулярні моделі:
а – система часток у вузлах решіток;
б – бідисперсна модель

До прикладів використання такої моделі можна віднести опис процесів, що протікають в зернах каталізатора, які є мікропористими тілами в зернистому шарі, або екстрагування рослинних тканин, що включають регулярну структуру мікро- і макропор.

Що стосується технології отримання виробів композитів на основі ОВН, то, наприклад, при виготовленні склотекстолітів як скловолокнистий наповнювач використовують різні види склотканин сатинового, саржевого і полотняного переплетення (див. рис. 3.7).

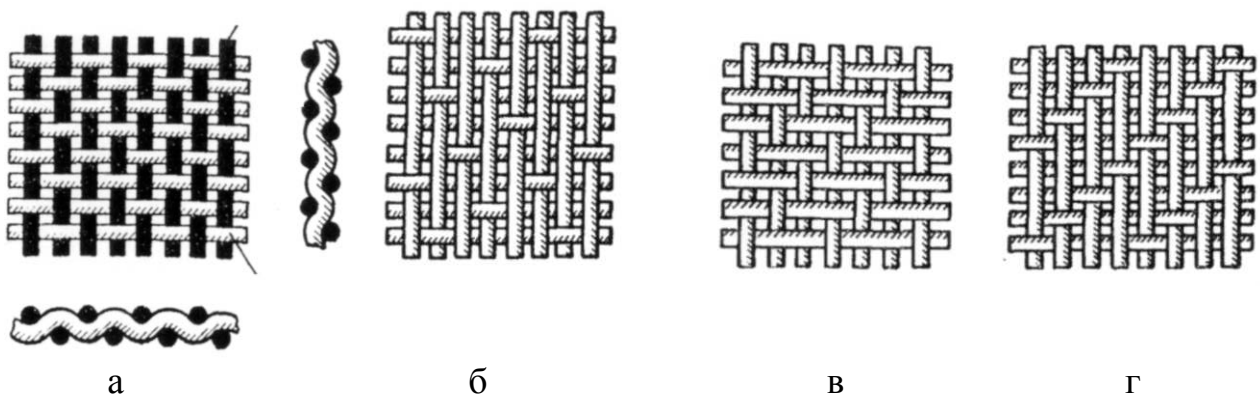
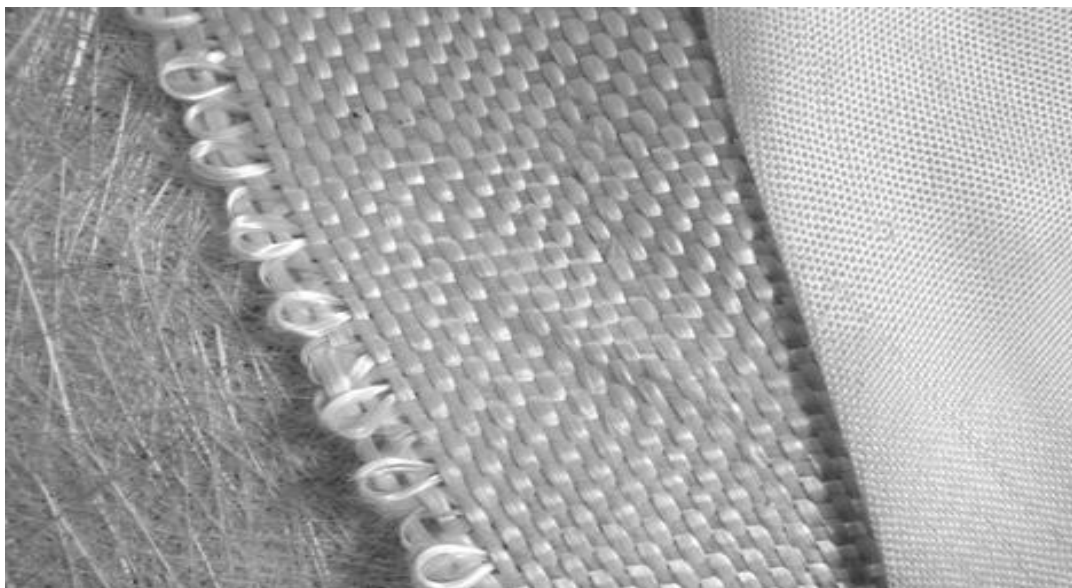


Рис. 3.7. Різні види переплетення тканин:
а — полотняне; *б* — сатинове; *в* і *г* — саржеве (тканини типу 1/2 і 3/1)

При цьому використання скловолокнистих наповнювачів (див. рис. 3.8), і, зокрема склотканин, обумовлено перш за все цінними властивостями саме скляного волокна: його високою механічною міцністю і теплостійкістю.



*Рис. 3.8. Деякі види армуючих полотен на основі скловолокна:
зліва направо:
скломат; тканина з ровінгу; тканина полотняного переплетення*

Мабуть, структуру переплетення таких тканин можна представити як лінійною моделлю (в разі просочення одного шару тканини, що найчастіше і відбувається насправді), так і регулярною решітчастою моделлю (у разі одночасного просочення декількох розташованих один над іншим шарів тканини або скломату).

Проте, слід зазначити, що уявлення про капілярно-пористе середовище набагато ширше описаних вище. Причому чим складніше структурна модель таких тіл, тим складніше математичний опис процесів перенесення в них.

Тому доцільно прагнути до якогось компромісу при виборі адекватної структурної (фізичної) моделі [113] капілярно-пористих тіл для конкретного технологічного процесу з урахуванням як структури реально використовуваного капілярно-пористого тіла, так і властивостей просочуючої рідини.

Висновки

Наведено аналіз структурних моделей капілярно-пористих тіл, на базі яких здійснюється вибір адекватної фізичної моделі капілярно-пористих тіл. Ця фізична модель надалі використовується для детермінації уточненої математичної моделі процесу просочування волокнистих наповнювачів

епоксидними зв'язуючими в технології одержання конструкцій із орієнтованих волокнистих композитів з використанням класичної теорії фільтрації для ламінарної течії в'язкої неньютонівської рідини, що не стискується.

3.1.1.2. Обґрунтування вибору фізичної моделі капілярно-пористого середовища на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів

Для розуміння механізму й успішної розробки просочувальних і сушильних операцій та реалізуючого їх технологічного устаткування при отриманні намотувальних конструкцій із композитів на основі полімерних матриць і ОВН у вигляді ровінгів, джгутів, тканин тощо, первинне значення має вивчення всього комплексу «елементарних» явищ перенесення рідини і вологи, складаючих фізичну сутність реальних операцій просочення і сушіння капілярно-пористих середовищ (тіл) [275].

Що стосується аспектів моделювання параметрів технологічних операцій, а саме технології просочення, то окрім прямих фізико-хімічних методів, для опису процесів перенесення просочувальної рідини і вологи в цих технологіях використовуються і розвиваються нові модельні фізико-математичні і процедурно-комп'ютеризовані підходи, що реалізуються, зокрема, з використанням фізичних (структурних) моделей [321].

Перш за все це:

1) структурно-мережеві моделі пористого і корпускулярного середовища різних структур – «Pore Network Models» (випадкові, регулярні й ін. решітки і упаковки);

2) методологія і математичний апарат теорії перколяції (percolation – просочування); для наших завдань – це розгляд умов протікання – перенесення рідини або газу залежно від статистичних характеристик решіток, що моделюють дисперсне або пористе середовище (перколяція по зв'язках, перколяція по вузлах);

3) кластерний аналіз (cluster – пучок, зв'язка) – статистичне виявлення відособлених структур; у задачах перенесення вивчаються об'єднання – кластери провідних ділянок, часток, молекул й ін., їх розміри, характеристики і зв'язок з переносними властивостями середовища; різновиди кластерного підходу давно використовувалися в завданнях класифікаційного аналізу; зараз термін «кластер» став модним і застосовується в самих різних галузях – від молекулярних процесів до економіки і політики;

4) фрактальний аналіз – «Fractal Theory» (fractus – дроблений) – моделювання і вивчення властивостей геометричних елементів (ліній, поверхонь, об'ємних утворень), що враховує зміну довжини, площі, об'єму при зміні масштабу виміру.

Причому всі вищеперелічені 4 підходи часто використовуються спільно, або у довільній комбінації.

Що стосується аспектів детерміації фізичної моделі капілярно-пористих тіл на основі ОВН, то слід зазначити, що волокнисту структуру таких тіл в

загальному випадку не можна розглядати як просту суму лінійних капілярів з однаковим поперечним перетином, оскільки капіляри у волокнистих системах істотно відрізняються від циліндричних трубок. До того ж, як правило, капіляр не буде круглим, а його стінки гладкими.

Форма і площа поперечного перетину капілярів можуть змінюватись у широких межах по його довжині для реальних наповнювачів. Крім того, капіляри можуть розгалужуватися, змикатися, закінчуватися тупиками (при просочуванні таких капілярів утворюється так званий "пляшковий ефект"), або порами великого об'єму.

Крім цього, шорсткуватість стінок капілярів викликає так званий "капілярний гістерезис". Останній сприяє прискоренню просочування при використанні складів зв'язуючих, що добре змочують, і навпаки, сповільненню просочування при використанні складів, що погано змочують. До того ж більшість капілярів у волокнистих системах не закриті з боків і мають відгалуження.

Фізична модель використовується для детермінації уточненої математичної моделі технологічного процесу просочування волокнистих наповнювачів полімерними рідинами, а саме ЕЗ, з використанням класичної теорії фільтрації для ламінарної течії в'язкої неньютонівської рідини, що не стискується.

Тому при просочуванні тканих волокнистих наповнювачів ЕЗ, нанесеними на поверхню наповнювача, відбувається не тільки заповнення великих пор і капілярів ЕЗ (так звана "пенетрація"), але й проникнення його безпосередньо у волокна. Перше явище можна умовно назвати "поперечним" просочуванням (тобто просочуванням перпендикулярно до поверхні тканини), друге — "поздовжнім" просочуванням (тобто просочуванням уздовж капілярів волокон).

Як відмічено в роботах [12-13, 16], власне процес просочування включає в себе наступні основні стадії: нанесення просочувального складу на поверхню ОВН, наприклад, полотна (тканого матеріалу), проникнення просочувального складу в пори полотна, дифузію просочувального складу до поверхні волокон, дифузію просочувального складу всередину волокон.

Причому в процесах, що практично використовуються, вказані стадії не мають чітких кордонів, оскільки реальні матеріали володіють неоднорідною структурою і на різних ділянках вищеперелічені чотири стадії просочування протікають з різною швидкістю. Ці чинники нерідко ведуть до поєднання вищезгаданих стадій, що обумовлює доцільність застосування статистичних підходів до визначення геометрії і параметрів адекватної структурної (фізичної) моделі ОВН.

Метою досліджень є розробка нових підходів до вибору адекватної фізичної моделі капілярно-пористого середовища на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів, що використовується для прогнозування технологічних параметрів одержання виробів з композицій епоксиполімерів, зокрема, в процесах просочування і сушіння.

Деякі підходи до визначення параметрів адекватної структурної моделі ОВН

Базовим питанням при детермінуванні параметрів кінетичного рівняння процесу просочування [12—13] є коректне знаходження структурних характеристик фізичної моделі ОВН, на основі якої отримане це рівняння, а саме пористості ε , питомої внутрішньої поверхні $S_{y\partial}$ та ефективного (гідравлічного) капілярного радіусу r_{ef} того чи іншого типу використовуваного для просочування ОВН.

При побудові структурної (фізичної) моделі ОВН було розроблено чотири підходи до визначення її параметрів, зокрема, ефективного (гідравлічного) капілярного радіусу r_{ef} .

Перший з них — на основі мікроструктурного аналізу перетину композиту на основі ОВН.

Другий — визначення r_{ef} на основі аналізу для характерної кінетичної кривої процесу просочування.

Третій — визначення r_{ef} розрахунковим шляхом для гранично ущільненого ОВН круглого перетину (для гексагонального упакування волокон).

Четвертий — визначення r_{ef} ОВН у залежності від зусилля його натягнення N при просочуванні.

Обґрунтування та особливості реалізації цих підходів описуються нижче.

Перший підхід є доцільним для визначення структурних характеристик як для оптично прозорих, так і оптично непрозорих (наприклад, металоволокнистих) орієнтованих композиційно-волокнистих середовищ, і заснований на експериментальному дослідженні їх мікроструктури й побудові відповідних кривих розподілу.

За цим підходом адекватна модель структури ОВН, перш за все, повинна враховувати стохастичний характер розподілу волокон в структурі композиту на основі ОВН [108, 321].

По знайдених параметрах структурної моделі і виду упаковки волокон у перетині композиту на основі ОВН в оптимумі проводиться вибір оптимальної схеми армування і відпрацювання раціональної технології на етапі проектування конструкції (наприклад, оцінка параметрів технологічного процесу просочення ОВН полімерними зв'язуючими [102], а також здійснюється прогнозування напружено-деформованого стану конструкції з урахуванням характеру діючого навантаження [110].

При цьому на розподіл волокон в перетині композиту істотний вплив здійснюють такі чинники, як параметри одержання конструкції (зусилля натягнення наповнювача при просоченні і намотуванні при одержанні оболонкових конструкцій, шаг розкладки, швидкість намотування, температурно-часовий режим твердіння і пресування), процентне співвідношення складаючих компонентів, їх властивості й ін.

Спостерігається і стохастичність значень структурних параметрів упаковки волокон у перетині композиту, визначувана структурним аналізом

шліфу натурної конструкції. Тому статистичні підходи до дослідження структури і детерміації параметрів адекватної структурної моделі з використанням теорії випадкових процесів є актуальними.

Найбільш адекватним уявленням структури ОВН є структура капілярно-пористого тіла, яка складається із системи паралельно-звивистих капілярів різних радіусів, яку можна детермінувати за допомогою функції розподілу пор радіусом ρ по розмірах $\varphi(\rho)$.

Відповідно до розробленого підходу, після затвердіння просоченого орієнтованого волокнистого композиту за визначеного зусилля натягнення ОВН при просочуванні N роблять мікрошліф його перетину у поперечному до волокон напрямі.

Далі у перетині мікрошліфа експериментально досліджують розподіл довжин екстхорд волокон, або функцію розподілу $\varphi(\rho) = G(\ell)$ пор за розмірами ℓ . При цьому екстхорди символізують відстані між волокнами в перерізі композиту, або, як у нашому випадку, еквівалентний (ефективний) діаметр (чи подвійний радіус r_{ef}) пор, а довжини екстхорд носять випадковий характер.

За умови найкращого наближення теоретичної кривої розподілу до експериментальної проводять детермінізацію теоретичної кривої розподілу $\varphi(\rho) = G(\ell)$. Після цього обчислюють пористість ε , питому внутрішню поверхню $S_{y\partial}$ та ефективний (або еквівалентний) капілярний радіус r_{ef} шуканого ОВН як капілярно-пористого тіла за допомогою функції розподілу довжин екстхорд $\varphi(\rho) = G(\ell)$.

Пористість ε у капілярно-пористому тілі згідно [103] визначається так:

$$\varepsilon = N^0 \pi \beta_i \int_0^{\infty} \rho^2 \varphi(\rho) d\rho = \frac{N^0 \pi \beta_o \bar{\rho}^2}{4} = \frac{N^0 \pi \beta_o}{4} \int_0^{\infty} \rho^2 \varphi(\rho) d\rho, \quad (3.2)$$

де N^0 — кількість замірів поміж волокнами у площині шліфу композиту.

У свою чергу, питому внутрішню поверхню $S_{y\partial}$ можна визначити таким чином:

$$S_{y\partial} = k_o N^0 \pi \beta \int_0^{\infty} \rho \varphi(\rho) d\rho = \kappa_o N^0 \pi \beta_o \bar{\rho}, \quad (3.3)$$

де коефіцієнти κ_o і β_o можна трактувати як поправочні коефіцієнти, що враховують специфіку структури ОВН як капілярно-пористого середовища (відповідно шорсткуватість поверхні і звивистість еквівалентного циліндричного капіляра).

Якщо прийняти, як і в роботах [102—103], як ефективний (або еквівалентний капілярний радіус) r_{ef} шуканого ОВН гідравлічний радіус, який визначається за аналогією з циліндричним капіляром як відношення подвоєного об'єму пор до їх поверхні, то будемо мати:

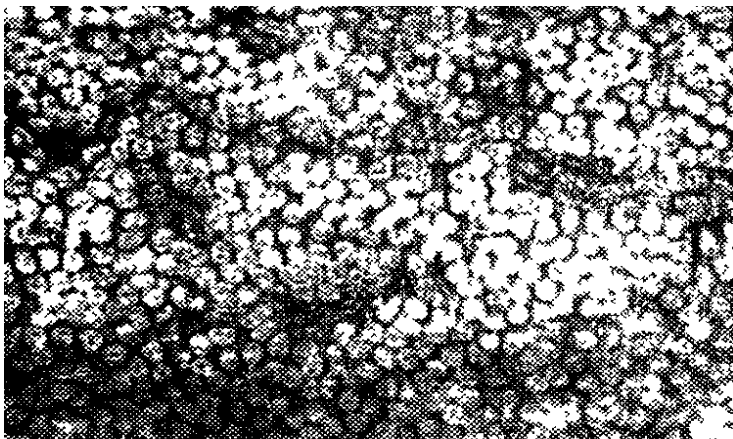
$$r_{ef} = \frac{2\varepsilon}{S_{y0}} = \frac{2}{K_0} \left[\int_0^\infty \rho^2 \varphi(\rho) d\rho / \int_0^\infty \rho \varphi(\rho) d\rho \right]. \quad (3.4)$$

Для гранично армованого композитного середовища з великою об'ємною часткою циліндричних включень (для максимальної реалізації початкових характеристик компонентів, що становлять, в середі) применяется геометрична модель середи Ваніна у вигляді системи кругових циліндричних волокон, осі яких паралельні і розташовані у вузлах двоякоперіодичної решітки паралелограмів, а простір між волокнами заповнений зв'язуючим середовищем [108, 110].

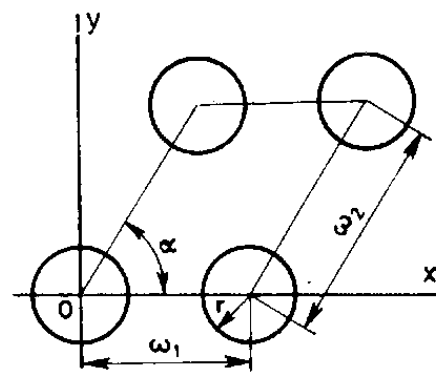
Перетини волокон не повинні при цьому накладатися один на інший. Мікрошліф натурної оболонкової конструкції на основі ОВН зображений на рис.3.9—а, а елементарний осередок такої моделі зображений на рис.3.9—б. Площина шліфу досліджуваного композиту моделюється двоякоперіодичним продовженням елементарного осередку.

Як параметри упаковки волокон вибрані довжини його сторін ω_1 і ω_2 та кут між ними α . Одиницею виміру відстаней у модельній площині для зручності прийнята базова довжина сторони елементарного осередку ω_1 .

Критерієм адекватності структурної моделі досліджуваного композиту служить збіг з певним ступенем точності, що на практиці становить (90—95)%, коефіцієнтів і ймовірнісних характеристик кривих розподілів довжин хорд кіл і відстаней між сусідніми волокнами (екстхорд), а також величини «пористості» ε і відносного вмісту зв'язуючого в моделі і натурному композиті відповідно.



а



б

Рис. 3.9. До структурного аналізу ОВН:

а — мікрошліф натурної оболонкової конструкції на основі ОВН, збільшення $\times 1250$;

б — адекватна структурна модель ОВН з рівновеликими вузловими колами

Вказані величини визначаються в результаті вимірів, проводимих уздовж випадкової січної прямої, що «кидається» у модельній площині (рис. 3.10) і в площині мікрошліфа поперечного перетину натурної оболонкової конструкції (рис. 3.9 — а) [108].

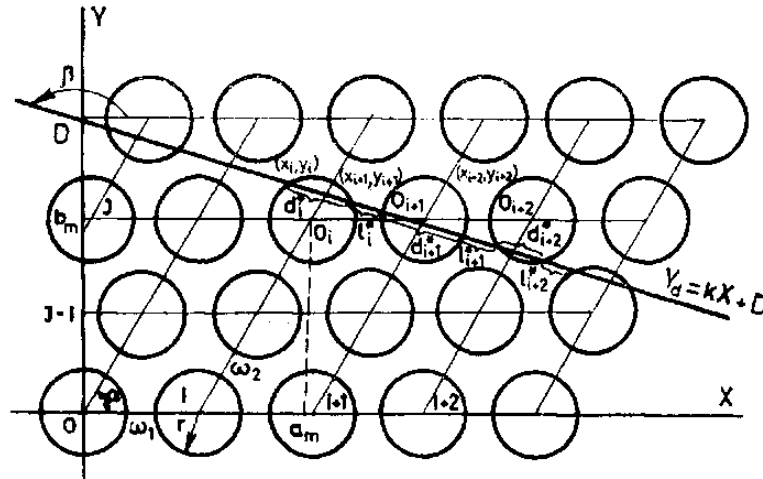


Рис. 3.10. Схема вимірів довжин хорд кіл і відстаней між суміжними колами при «киданні» випадкової січної в модельній решітчастій площині, отриманої двоякоперіодичним продовженням елементарного осередку

Для репрезентативності отримуваних кривих розподілів і характеристик моделі параметри січної прямої $Y_d = kX + D$, тобто кут нахилу β і вільний член D , що визначають її розташування відносно початку координат модельної площини, є випадковими величинами, рівномірно розподіленими в інтервалі $(0, 1)$, тобто $\beta, D = var$.

Методика отримання модельних і експериментальних кривих розподілів згідно запропонованому підходу детально описана в [108]. Слід зазначити, що отримання експериментальних кривих розподілів вельми трудомісткий процес, оскільки параметри випадкової січної для випадку $\beta, D = var$ вибираються на основі результатів функціонування алгоритму генерування псевдовипадкових чисел по методу Монте-Карло в інтервалі $(0, 1)$.

Модельні і експериментальні криві розподілів довжин хорд волокон (кіл) і екстхорд можна апроксимувати, наприклад, за допомогою універсального трипараметричного розподілу Ваніна $P(z)$, що має δ -подібний характер, і детермінованого при позитивних значеннях випадкової змінної z [110]:

$$P(z) = \left(\frac{z}{\sigma\sqrt{2}} \right)^b \cdot \frac{\exp\left(-\frac{a^2}{2} - \frac{z^2}{2\sigma^2}\right) \cdot sh\left(\frac{az}{\sigma}\right)}{a\sigma\Gamma\left(1 + \frac{b}{2}\right) \cdot F\left(\frac{1-b}{2}; \frac{3}{2}; -\frac{a^2}{2}\right)}, \quad (3.5)$$

де $\bar{S}_\sigma(x)$ — середньоквадратичне відхилення;

a і b — безрозмірні параметри, що встановлюються, як і $\bar{S}_\sigma(x)$, на основі обробки експериментальних даних;

$F(1 + b/2)$ — гамма-функція Ейлера;

$F[(1 - b)/2, 3/2, -a^2/2]$ — вироджена гіпергеометрична функція Куммера.

Таким чином, послідовність припущень при побудові адекватної структурної моделі ОВН в технології просочування, що схематично наведена на рис. 3.11 (а—д), полягає в наступному.

Від структури ОВН, яка у загальному випадку складається із системи паралельно-звивистих капілярів різних радіусів (рис. 3.11—а), яку можна детермінувати за допомогою функції розподілу пор радіусом ρ по розмірах $\varphi(\rho)$, переходять за допомогою співвідношень (1—4) до осереднення структури ОВН як регулярної структури лінійних капілярів з однаковим поздовжнім перетином (рис. 3.11—б), схема заповнення просочувальною рідиною яких показана на рис. 3.11—в і рис. 3.11—г (поперечний перетин ОВН).

Тобто в кінцевому підсумку переходять до схеми просочування одиночного капіляру довжиною ℓ (рис. 3.11—д), діаметр якого дорівнює $2r_{ef}$.

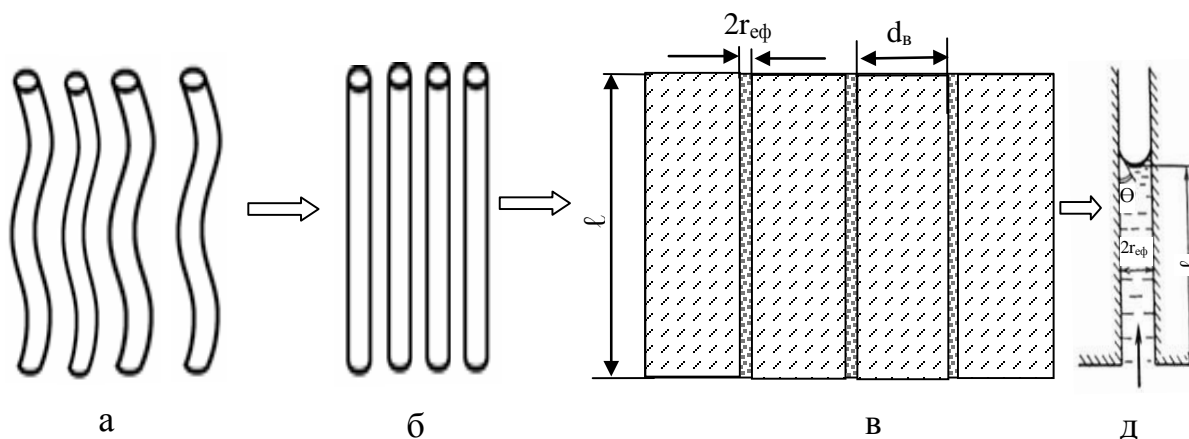


Рис. 3.11. Послідовність припущень (а—д) при побудові адекватної структурної моделі ОВН в технології їх просочування (пояснення в тексті):

d_s — середній діаметр волокна;

θ — крайовий кут змочування

3.1.2. Схема процесу просочування

Процес просочування орієнтованих волокнистих наповнювачів ЕЗ, як правило, проводять по наступній схемі (рис. 3.12).

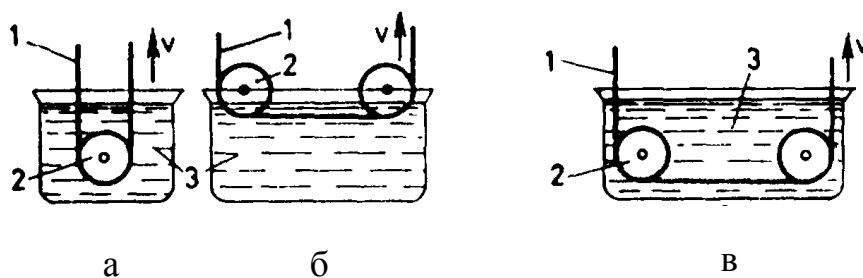


Рис. 3.12. Схеми просочування орієнтованих волокнистих наповнювачів:
 а – поздовжнє просочування; б – поперечне просочування;
 в – загальний випадок просочування;
 1 – просочуваний волокнистий матеріал; 2 – ролик;
 3 – просочувальна ванна з рідинним зв'язуючим

ВН (стрічка або джгут) 1 змотується з бобіни, і проходячи через систему роликів 2 у просочувальній ванні 3 з рідинним ЕЗ, просочується ним. Час просочування t при вертикальному введенні наповнювача, що просочується у ванні (див. рис. 3.12, а), дорівнює $t = t_1$, де t_1 – час поздовжнього просочування.

При поперечному (радіальному) просочуванні (див. рис. 3.12, б) $t = t_2$, де t_2 – час радіального просочування. У загальному випадку (див. рис. 3.12, в) $t = t_1 + t_2$, тому уявляється доцільним розглянути загальний варіант "вільного" просочування (у стаціонарній постановці), тобто за припущення, що швидкість руху наповнювача скрізь просочувальну ванну визначається швидкістю (кінетикою) просочування волокнистого наповнювача [11, 12].

Тривалість перебування волокнистого наповнювача в просочувальному розчині визначається швидкістю руху полотна й розмірами просочувальної ванни. Однак відсутність експериментальних даних не дає можливості встановити пряму залежність між якістю просочування і тривалістю перебування наповнювача в розчині епоксидного зв'язуючого.

3.1.3. Уточнене прогностичне кінетичне рівняння процесу просочування орієнтованих і тканих волокнистих наповнювачів епоксидними зв'язуючими

Уточнені кінетичні рівняння поздовжнього або поперечного просочування безперервного волокнистого наповнювача як капілярно-пористого тіла ЕЗ отримані для найбільш раціональної з технологічної точки зору форми поперечного перетину ВН (стрічкові матеріали: склотканини, скломати, джгути прямокутного поперечного перетину) з урахуванням його структурно-геометричних параметрів і параметрів процесу просочування, а саме: зусилля натягнення ВН, реологічних властивостей рідкого ЕЗ і тиску при просочуванні.

Отримання кінетичних рівнянь, що описують у загальному випадку рух зв'язуючого в системі випадкових пор пористого середовища, здійснено з

використанням класичної теорії фільтрації для ламінарної (внаслідок високої в'язкості) течії в'язкої рідини, що не стискується.

У результаті усереднення таких рівнянь по елементарному фізичному об'єму середовища будемо мати відомий закон Дарсі, з якого випливає, що швидкість процесу просочування є постійною вздовж нормалі до границі поверхні пористого тіла, що просочується.

Розглянемо процес просочування на прикладі скловолокнистих наповнювачів тканого типу на базі вищерозглянутої фізичної моделі структури ВН (рис. 3.9 і рис. 3.11). У випадку, якщо пори наповнювача, які з'єднані між собою, розташовані регулярно (ткані структури), і довжини та діаметри їх співрозмірні, характеристикою процесу просочування може слугувати загальна висота рівня просочувальної рідини, що підіймається під дією капілярних сил.

При просочуванні однонаправленої волокнистої арматури має місце виражена анізотропія швидкості капілярної проникності розчину: максимальна швидкість спостерігається вздовж капілярних каналів волокнистої структури, а мінімальна – в радіальному напрямі [12].

Ця модель вже розглядалась в літературі. Так, у роботах [11, 12, 95, 102 – 107, 109] та інших дані висновки на основі застосування рівняння Дарсі. Але все ж розглянемо цю задачу дещо іншим методом, який інакше розкриває сутність коефіцієнтів.

Виберемо як характеристику поперечного просочування для тканого наповнювача (або поздовжнього просочування для джгута) загальну висоту рівня просочувальної рідини. Швидкість penetрації (або поздовжнього просочування у випадку джгута) може бути знайдена з рівняння (3.6) рівноваги сил, що діють у капілярі:

$$\Delta P = \Delta P_{\text{зовн}} + \Delta P_{\text{гідр}} + \Delta P_{\text{вязк}} = 0, \quad (3.6)$$

де $\Delta P_{\text{зовн}}$ – зовнішні сили, що віднесені до одиниці площі поперечного перетину;

$\Delta P_{\text{гідр}}$ – гідростатичний тиск;

$\Delta P_{\text{вязк}}$ – сили в'язкого тертя, віднесені до одиниці площі поперечного перетину.

Зовнішні сили дорівнюють:

$$\Delta P_{\text{зовн}} = \Delta P_{\text{кап}} = \Delta A_{\text{змоч}} / \Delta h,$$

де $\Delta A_{\text{змоч}}$ – робота сил змочування при підйомі рідини на висоту Δh , віднесена до одиниці площі поперечного перетину капіляра:

$$\Delta A_{\text{змоч}} = S_{\text{уд}} \Delta h (\sigma_{\text{тж}} - \sigma_{\text{тз}}) = S_{\text{уд}} \Delta h \sigma_{\text{жс}} \cos \Theta.$$

Тут $S_{\text{уд}}$ – поверхня одиниці об'єму капілярно-пористого тіла;

$\sigma_{тг}, \sigma_{тж}, \sigma_{жг}$ – поверхневий натяг на кордоні розділу "тверде тіло – газ", "тверде тіло – рідина", "рідина – газ" відповідно;

Θ – крайовий кут змочування.

Тоді

$$\Delta P_{зовн} = S_{y\partial} \sigma_{жг} \cos \Theta.$$

Другий член рівняння (3.1) дорівнює:

$$\Delta P_{зидр} = -\Delta A_{зидр} / \Delta h,$$

де $\Delta A_{зидр}$ – робота, необхідна для підняття стовпа рідини висотою h на висоту Δh , віднесена до одиниці площі поперечного перетину:

$$\Delta A_{зидр} = \varepsilon \gamma g h \Delta h,$$

де ε – пористість;

Звідси

$$\Delta P_{зидр} = -\Delta A_{зидр} / \Delta h = -\varepsilon \gamma g h.$$

Третій член рівняння (3.6) визначається як

$$\Delta P_{вязк} = -\frac{S_{mp}}{r_{ef}} \eta h \frac{dh}{dt},$$

де η – в'язкість рідини;

r_{ef} – ефективний радіус пор;

S_{mp} – поверхня тертя течії рідини в одиниці об'єму тіла.

Для орієнтованих волокнистих і тканих наповнювачів можна прийняти $S_{mp} \approx S_{y\partial}$. Тоді рівняння (3.6) можна переписати таким чином:

$$\Delta P = S_{y\partial} \sigma_{жг} \cos \Theta - \varepsilon \gamma g h - \frac{S_{mp}}{r_{ef}} \eta h \frac{dh}{dt} = 0, \quad (3.7)$$

рішення його має вигляд:

$$t = \frac{\eta S_{mp} S_{y\partial} \sigma \cos \theta}{\varepsilon^2 \gamma^2 g^2 r_{ef}} \left[\ln \left| \frac{1}{1 - \varepsilon \gamma g h / S_{y\partial} \sigma \cos \theta} \right| - \frac{\varepsilon \gamma g h}{S_{y\partial} \sigma \cos \theta} \right]. \quad (3.8)$$

При $t \rightarrow \infty$ максимальна висота підйому рідини (гранична висота поздовжнього просочування) h_{∞} дорівнює:

$$h_{\infty} = \frac{S_{y0} \sigma \cos \theta}{\gamma g \varepsilon}.$$

Позначимо

$$a_o = \frac{\rho g \varepsilon r_{ef}}{\eta S_{mp}}; \quad \phi_s = S_{mp}/S_{y0},$$

де ϕ_s — безрозмірний коефіцієнт.

Тоді формула (3.8) прийме вигляд

$$t = \frac{h_{\infty}}{a_o} \left[-\ln \left(1 - \frac{h}{h_{\infty}} \right) - \frac{h}{h_{\infty}} \right] = \frac{h_{\infty}}{a_o} \left[\ln \frac{1}{\left(1 - \frac{h}{h_{\infty}} \right)} - \frac{h}{h_{\infty}} \right]. \quad (3.9)$$

Формула (3.9) для малих часів (регулярні ткани пористі структури) з урахуванням розкладання логарифмічної функції в ступеневий ряд і відкидання членів ряду більш, ніж третього порядку малості, запишеться таким чином:

$$t = \frac{\eta \phi_s h^2}{2 \sigma \cos \theta r_{ef}} = \frac{\eta S_{mp} h^2}{2 S_{y0} \sigma \cos \theta r_{ef}}. \quad (3.10)$$

Формула (3.10) при $\phi_s = 1$ ($S_{mp} \approx S_{y0}$) співпадає з кінетичним рівнянням М.А.Альтшулера [104]. Крім того, на відміну від відповідних формул у роботах [11, 12, 95, 102 – 107, 109], формула (3.10) містить ефективний радіус пор r_{ef} та безрозмірний коефіцієнт $\phi_s = S_{mp}/S_{y0}$, що відповідає рівнянню:

$$K_{прон} = \frac{r_{ef} \varepsilon^2}{\phi_s S_{mp}}. \quad (3.11)$$

З рівняння (3.10) випливає, що час, необхідний для просочування волокнистого наповнювача ЕЗ на висоту h , прямо пропорційний h^2 і обернено пропорційний еквівалентному (ефективному) капілярному радіусу r_{ef} .

Рівняння (3.10) дозволяє прогнозувати основні кінетичні параметри процесу просочування (час і швидкість просочування, висоту підйому зв'язуючого), а також конструктивні параметри обладнання для просочування (габарити просочувальної ванни).

Напрями інтенсифікації процесу просочування, відповідно до (3.10), наступні:

$$S_{уд} \uparrow; \sigma_{жг} \cos \Theta \uparrow; \Theta \downarrow; \eta \downarrow; \varepsilon \downarrow.$$

3.2. Методики визначення ефективного радіуса пор

Знаходження r_{ef} з характерної кінетичної кривої просочування

Основним питанням при детермінуванні кінетичних рівнянь процесу просочування, зокрема, рівняння (3.10), є коректне знаходження r_{ef} того чи іншого типу наповнювача, або капілярно-пористого середовища. Були розроблені і запатентовані методики визначення r_{ef} (на базі структурної моделі орієнтованого волокнистого наповнювача [248 – 249] тощо).

Для випадку тканого армуючого наповнювача, тобто наповнювача з регулярною структурою, до вирішення цієї задачі можна підійти іншим способом.

З аналізу рівняння (3.10) за умови $S_{mp} \approx S_{y0}$ (для регулярної структури волокнистих наповнювачів) маємо вираз для ефективного радіуса пор r_{ef} :

$$r_{ef} = \frac{\eta h^2}{2\sigma \cos \theta t}, \quad (3.12)$$

тобто, знаючи реологічні властивості ЕЗ й експериментальну кінетичну криву процесу просочування, можна розрахунковим шляхом знайти значення r_{ef} . Причому це значення не повинно залежати від характеру кінетичної кривої, тобто від конкретного вибору т. О (t_0 , h_0) на відрізку кінетичної кривої (рис. 3.13).

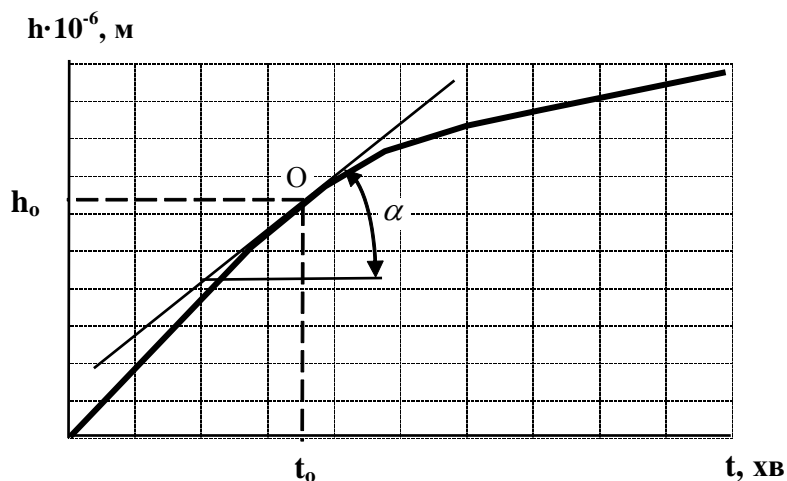


Рис. 3.13. До визначення r_{ef} волокнистих наповнювачів розрахунковим методом для характерної кінетичної кривої процесу просочування

З рівняння (3.10) можна також знайти значення ефективного радіуса пор r_{ef} :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r\sigma \cos \theta}{4\eta h} \Rightarrow r_{ef} = \frac{dh}{dt} \frac{4\eta h}{\sigma \cos \theta} = \operatorname{tg} \alpha \frac{4\eta h}{\sigma \cos \theta}, \quad (3.13)$$

де $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс кута нахилу дотичної до експериментальної кінетичної кривої у фіксований момент часу.

Очевидно, що при коректній побудові експериментальних кінетичних кривих значення r_{ef} , отримані за цими двома способами, не повинні суттєво відрізнятись. З аналізу рівнянь (3.12) і (3.13) також випливає, що обробка кінетичних кривих, отриманих при різних значеннях зусилля натягнення армуючого наповнювача, дозволяє отримати залежність ефективного радіуса пор від зусилля натягнення армуючого наповнювача N .

Знаходження r_{ef} для гексагонального упакування волокон

Спробуймо тепер знайти r_{ef} розрахунковим методом. Теоретично r_{ef} гранично ущільненого армуючого ВН круглого перетину можна розрахувати за формулою:

$$r_{ef} = \frac{2S}{\Pi}, \quad (3.14)$$

де S – площа перетину капіляра;

Π – периметр перетину капіляра.

В ідеальному випадку безпосереднього контакту циліндричних волокон одного діаметру (скляних волокон у нашому випадку) найбільш імовірно є гексагональна структура їх розташування (рис. 3.14). У цьому випадку можна припустити, що ЕЗ тече по каналах, що мають форму зачорненої фігури на рис. 3.14.

Тоді, розрахувавши значення Π і S , що входять в (3.14), для цього ідеалізованого випадку, будемо мати:

$$r_{ef} = \frac{2S}{\Pi} = \beta d_s \frac{\sqrt{3} - \frac{\pi}{2}}{\pi},$$

де d_s – діаметр волокна наповнювача;

β – коефіцієнт звивистості, який можна наближено розрахувати за формулою:

$$\beta = \frac{h}{\ell},$$

де h – висота елементарного шару наповнювача;

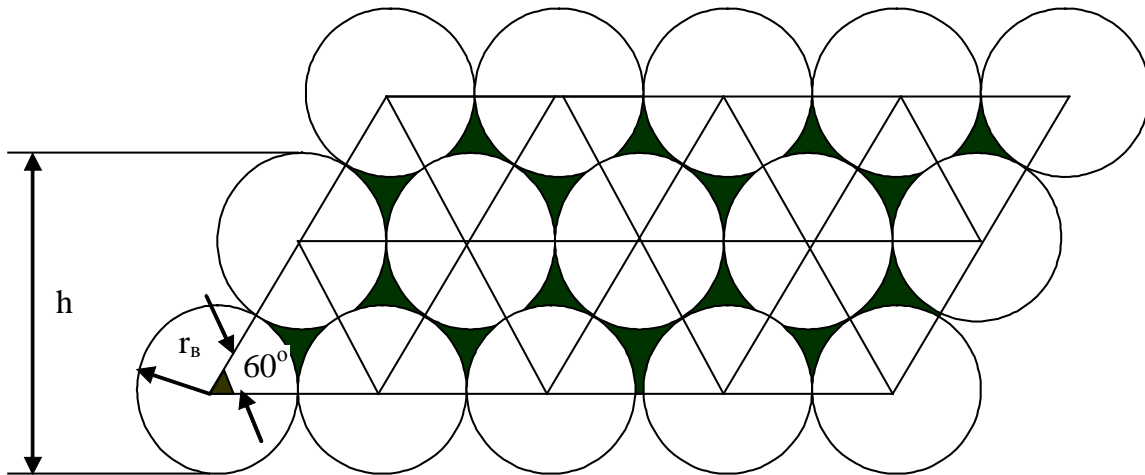


Рис. 3.14. До розрахунку ефективного капілярного радіуса r_{ef} за припущення гексагонального упакування скляних волокон у структурі гранично ущільненого армуючого ВН

ℓ – довжина каналу, що огинає волокна по висоті h , яка у нашому випадку дорівнює:

$$h = d_{\epsilon} \left(1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \right).$$

Без урахування середньої довжини каналу по його перетину, будемо мати:

$$\ell = 0,833 \pi d_{\epsilon}.$$

Тоді

$$\beta = 0,713, \quad r_{ef} = \frac{2S}{\Pi} = \beta d_{\epsilon} \frac{\sqrt{3} - \frac{\pi}{2}}{\pi} = 0,036 d_{\epsilon}.$$

ВН конструкційного призначення, а саме джгутові і ткани на основі скляних волокон, виготовляються із ниток, що мають діаметр елементарних волокон біля (9 – 11) мкм. Тоді $r_{ef} = 0,036 d_{\epsilon} = 0,036 \cdot 10 = 0,36$ мкм.

Можна припустити, що в результаті натягнення ВН r_{ef} буде змінюватись, а саме зменшуватись. При цьому швидкість просочування буде зменшуватись як у результаті зміни структури, так і в результаті зменшення товщини ВН згідно (3.14).

Таким чином, розроблені підходи можуть бути застосовані для визначення r_{ef} склотканого наповнювача за формулами (3.13) або (3.14), тобто бути використані при моделюванні реального процесу просочування.

3.3. Експериментальне дослідження кінетики процесу просочування орієнтованих і тканих волокнистих наповнювачів епоксидними зв'язуючими

У цьому підрозділі розглядаються питання прогнозування кінетичних параметрів процесу просочування і кінетики випаровування летючих компонентів для процесу попереднього сушіння виробів на основі орієнтованих і тканих наповнювачів та ЕЗ з використанням оптичного методу неруйнівного контролю, а саме методу світлопропускання.

Проаналізовані особливості розробленого пристрою для реалізації розробленого підходу, у комплект якого входить лабораторний зразок вимірювача світлопропускання типу "ИПС-8204".

3.3.1. Передумови застосування оптичного методу світлопропускання для дослідження кінетичних параметрів процесу просочування

Дослідження кінетики просочування тканих наповнювачів з урахуванням сукупності чинників процесу (в'язкості ЕЗ, структури наповнювача, зусилля його натягнення й ін.) дозволяє оцінювати час і швидкість протягування наповнювача через ванну для просочування (див. рис. 3.5), а також вибрати оптимальне зусилля натягнення наповнювача [117].

Передумови застосування оптичних методів для прогнозування кінетичних параметрів процесу просочування засновуються, зокрема, на тому, що є відомим підхід до визначення концентрації однієї з компонентів речовини за допомогою вимірювання її світлопропускання [118 – 119], на використанні модуляції-демодуляції світлового випромінювання для підвищення точності вимірювань [120], а також на залежності коефіцієнту заломлення композиції при заміні кордонів розділу від типу контактуючих середовищ [11 – 12, 117].

Використання оптичного контролю при просочуванні пористих матеріалів відображено, зокрема, у роботах [116 – 117, 121 – 125]. Метод світлопропускання заснований на зміні оптичних властивостей сухого тканого матеріалу (у нашому випадку склонаповнювача) при зануренні його в полімерне зв'язуюче [11].

Зіставлення різних методів показало, що метод, заснований на реєстрації інтенсивності світлопропускання тонкого прозорого пористого об'єкта (просоченої склотканини) у процесі просочування може бути використаний для вивчення кінетики цього процесу, а також для вивчення чинників, що впливають на цей процес [116].

Результати досліджень показали, що із загальної інтенсивності пучка паралельних світлових променів поглинається тим менша їх частка, чим глибше відбулося просочування. Цей факт можна пояснити тим, що при проникненні світлового променя з однієї середи в іншу він заломлюється згідно із законом заломлення Снеліуса, оскільки обидва середовища мають різні показники заломлення.

Відомо, що процес просочування – це процес заміни повітря в порах і капілярах ВН на полімерне зв'язуюче. Тому при витісненні повітря з пористого тіла розчином полімеру змінюються умови проходження і розсіяння світла. Показник заломлення повітря ($n_n = 1,003$) значно нижче, ніж показник заломлення слюди (1,5620) або скла ($n_c = 1,5 - 1,7$). У свою чергу, показник заломлення розчинів полімерів становить $n_{p.n.} = 1,4 - 1,5$.

Падаючий світловий промінь при зустрічі зі скляним наповнювачем круглого поперечного перетину завжди буде поступати на його поверхню під кутом і розсіюватися у всіх напрямках. Тому через волокно проходить лише частина первинного променя, і воно порівняно світлопроникне.

Якщо ж волокна оточені зв'язуючим, показник заломлення якого близький до показника заломлення склонаповнювача, то світловий промінь заломлюється трохи, і композиція є більш світлопроникною у порівнянні з чистим (непросоченим) ВН. Тому при заміні повітря полімером світло розсіюється значно менше, тобто світлорозсіювання меншає, а світлопропускання зростає.

Як вже вказувалось в розділі 1, при здійсненні просочування рідинним полімерним зв'язуючим склотканини власне необхідно розрізняти два процеси: змочування і просочування. Під змочуванням розуміється заміна граничної поверхні "скло – повітря" на поверхню "скло – зв'язуюче".

Процес змочування визначається поверхневим натягом окремих компонентів зв'язуючого при контакті зі склонаповнювачем, а також геометричним розташуванням скляних волокон у структурі наповнювача. У той же час під просочуванням розуміється проникнення зв'язуючого під дією капілярних сил між елементарними волокнами наповнювача.

Домінуючий вплив на процес просочування здійснюють як фізико-хімічні чинники просочувального середовища, так і властивості тканого наповнювача, які, у свою чергу, впливають на його змочуваність [11, 126]. Остання, як це було проаналізовано у першому розділі, характеризується крайовим кутом змочування Θ , або змочувальною здатністю $\sigma \cos \Theta$, де σ – коефіцієнт поверхневого натягу (або питома вільна поверхнева енергія).

В реальних системах кореляція між швидкістю просочування і змочуванням спостерігається не завжди і не повністю, тому застосовувати класичні закони одиничного капіляра правильної форми (тобто без викривлень по його довжині), що просочується полімерним середовищем, можна тільки при дуже великих припущеннях [126].

Так, ВН у загальному випадку являє собою систему елементарних волокон, переплєтених і сформованих у ниті, рівниці, стрічки, джгути з яскраво вираженою капілярною структурою [105, 127]. Тракткування капілярно-пористого тіла як пучка капілярів однакового радіусу було використано в ряді робіт [104, 107]. Причому досить хороший збіг досліду з теорією був отриманий при використанні концепції еквівалентного капілярного радіуса.

Проте волокнисту структуру в загальному випадку не можна розглядати як просту суму лінійних капілярів з однаковим поперечним перетином, оскільки капіляри у волокнистих системах істотно відрізняються від

циліндричних трубок [12, 128]. До того ж у загальному випадку капіляр не буде круглим, а його стінки гладкими.

Форма і площа поперечного перетину капілярів можуть мінятися в широких межах по його довжині для реальних ВН. Крім того, капіляри можуть розгалужуватися, змикатися, закінчуватися тупиками (при просочуванні таких капілярів утворюється так званий "пляшковий ефект"), або порами великого об'єму.

До того ж шорсткість стінок капілярів викликає так званий "капілярний гістерезис" [104, 107], який сприяє прискоренню просочування при використанні складів зв'язуючих, що добре змочують, і навпаки, сповільненню просочування при використанні складів, що погано змочують [129]. Більшість капілярів у волокнистих системах не закриті з боків і мають відгалуження [12].

Як правило, при просочуванні тканих ВН ЕЗ, нанесеними на поверхню наповнювача, відбувається не тільки заповнення великих пор і капілярів зв'язуючим (так звана "пенетрація"), але й проникнення його безпосередньо у волокна. Перше явище можна умовно назвати "поперечним" просочуванням (тобто просочуванням перпендикулярно до поверхні тканини), друге – "поздовжнім" просочуванням (тобто просочуванням уздовж капілярів волокон).

Як відмічено в роботах [12, 17, 116], власне процес просочування включає в себе наступні основні стадії: нанесення просочувального складу на поверхню полотна (тканого матеріалу), проникнення просочувального складу в пори полотна, дифузію просочувального складу до поверхні волокон, дифузію просочувального складу всередину волокон.

Причому в процесах, що практично використовуються, вказані стадії не мають чітких кордонів, оскільки реальні матеріали володіють неоднорідною структурою і на різних ділянках вищеперелічені чотири стадії просочування протікають з різною швидкістю. Ці чинники нерідко ведуть до поєднання вищезгаданих стадій.

У світлі вищесказаного є обґрунтованим використання оптичного методу (а саме методу світлопропускання) для дослідження кінетики інтегрального просочування з урахуванням відсутності чітких кордонів вищезгаданих стадій просочування. Адже використання методу світлопропускання зумовлене його відносною простотою і достовірністю.

Описані в роботах [117, 124 – 125, 130] лабораторні пристрої і методики моделювання процесу просочування тканих матеріалів при застосуванні оптичного методу, а саме методу світлопропускання, мають ряд недоліків, основними з яких є:

- мала достовірність результатів досліджень внаслідок однократності вимірювань для одного зразка, нелокалізованість світлового випромінювання на поверхні зразка в місці вимірювань;
- порушення площинності поверхні зразка відносно оптичного джерела і приймача випромінювання при вимірах;
- неврахування взаємозв'язку структури зразка і кількості зв'язуючого, що наноситься.

На рис. 3.15 зображена теплообмінна комірka лабораторного пристрою для дослідження кінетики просочування ВН ЕЗ [117], який слугувала базою для подальшого вдосконалення з метою усунення вищезначених недоліків.

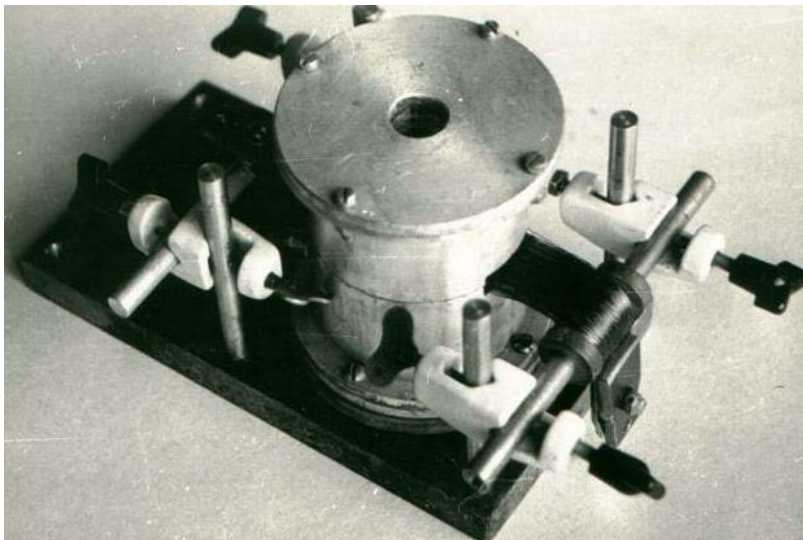


Рис. 3.15. Теплообмінна комірka лабораторного пристрою для дослідження кінетики просочування ОВН ЕЗ [117]

Тому стояла задача усунення вищезгаданих недоліків відомих пристроїв і методик за рахунок наближення процесів просочування і попереднього сушіння, що моделюються, до реальних умов.

Послідовність реалізації запропонованого підходу була наступною:

- розроблення пристосування для викроювання зразків тканого ВН із матеріалу, що досліджується, з розмірами, що забезпечують локалізацію крайових ефектів при натягненні й відсутність перекосу;
- розроблення удосконалених методик моделювання і дослідження кінетичних параметрів процесів просочування і попереднього сушіння зразків з використанням оптичного методу світлопропускання на базі одного розробленого лабораторного пристосування;
- прогнозування ефективних режимів процесів просочування і попереднього сушіння як на основі результатів попередніх досліджень [131 – 136], так і на основі проведених дисертантом теоретичних і експериментальних досліджень на базі розроблених методик [138 – 144].

Такими є основні чинники для застосування оптичного методу світлопропускання для прогнозування кінетичних параметрів процесу просочування ВН ЕЗ і кінетики випаровування розчинників для процесу попереднього сушіння.

3.3.2. Експериментально-статистичне дослідження кінетичних параметрів процесу поздовжнього просочування орієнтованих наповнювачів

Для дослідження кінетики поздовжнього просочування ВН використали метод капілярного підняття ЕЗ по волокну, що моделює реальні умови просочування армуючих ВН ЕЗ в технології одержання ПКМ [11, 12].

Як наповнювач 1 (рис. 3.16) використали джгут з склоровінгу марки ВМПС 10-40х1-78, який занурювали одним кінцем в ЕЗ 2 марки ЕДТ-10 в скляному теплообміннику 3.

Товщина джгута становила 2 мм, ширина 10 мм, довжина 100 мм. Для створення необхідного зусилля натягнення до кінця джгута підвішували вантаж 4 (зусилля натягнення наповнювача становило 30 Н/м).

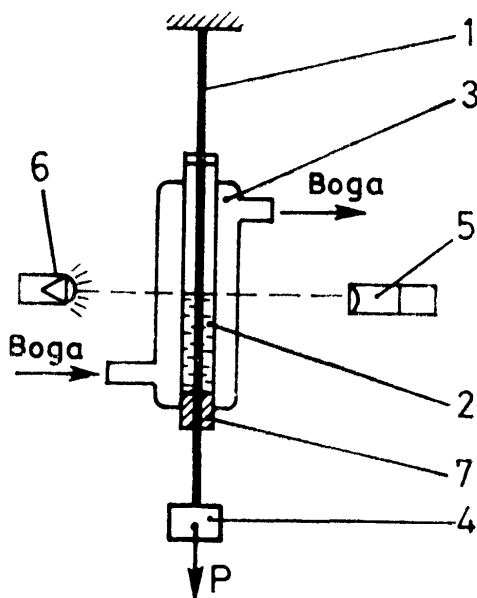


Рис. 3.16. До експериментального дослідження кінетики процесу поздовжнього просочування орієнтованих волокнистих наповнювачів:

- 1 – волокнистий наповнювач; 2 – зв'язуюче; 3 – теплообмінник;
- 4 – вантаж; 5 – катетометр; 6 – джерело стабілізованого світла;
- 7 – ущілювач

Температуру в теплообміннику підтримували з точністю до 1 °С за допомогою термостату U-10 (на рис. 3.16 не показаний). Як теплоносії використовували воду. Вимірювання проводили в температурному інтервалі від 50 °С до 70 °С, характерному для реальних умов процесу просочування.

Переміщення верхнього рівня ЕЗ реєструвалося катетометром 5 типу КМ-6, навпроти об'єктиву якого встановлювалось симетрично відносно теплообмінника джерело стабілізованого світла 6, тобто досліджували світлопропускання просочуваного орієнтованого ВН.

Змочувальну здатність ЕЗ визначали по максимальній висоті його затікання по скляному капіляру під дією сил поверхневого натягнення. Знайдене значення $\sigma \cos \Theta$ дорівнює $2 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Динамічну в'язкість ЕЗ η визначали за допомогою реовіскозиметра Хеплера. Її значення становило 0,5 Па·с.

Після пропускання джгута ВН через ЕЗ останнє починало підійматися по капілярних каналах ниток внаслідок дії капілярних сил.

Швидкість і висота підйому ЕЗ по перетину наповнювача, що відлічувалась від рівня цього зв'язуючого в теплообміннику, була більшою в місцях меншого міжволоконного капілярного радіуса, тобто була нерівномірною, що узгоджується з [11, 12].

При цьому капілярні сили в зоні меніску стягували волокна, а в нижніх перетинах спостерігалось розпливання волокон і набухання, вертикальну границю якого приймали за висоту поздовжнього просочування.

На рис. 3.17 зображені кінетичні криві поздовжнього просочування для склоровінгу при температурі просочування 50 °С (зусилля натягнення наповнювача становило $N = 30$ Н/м), а також кінетична крива, що отримана розрахунковим шляхом за рівнянням (3.10).

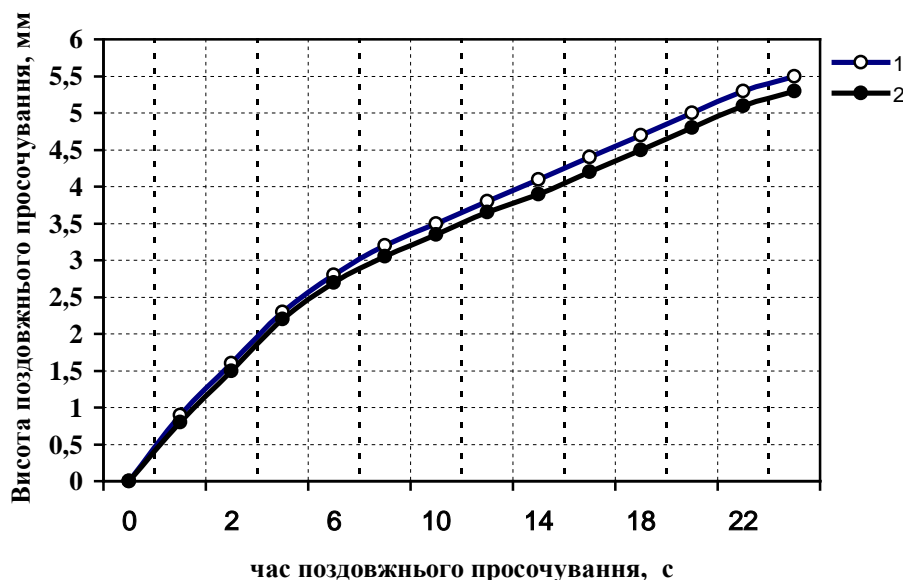


Рис. 3.17. Кінетичні криві процесу поздовжнього просочування склороволокнистого наповнювача джгутового типу:

1 – експериментальна крива; 2 – крива, побудована за рівнянням (3.10);
максимальні значення статистичних показників при $N^g = 7$: $\bar{S}_\sigma^2(x) = 0,11$ мм; $\bar{\varepsilon} = 0,25$ мм; $k_v = 8,9\%$

З рис. 3.17 видно, що рівняння (3.10) досить добре описує кінетику просочування волокнистого наповнювача. Обчислений за експрес-методом зі співвідношення Бокіна-Циплакова [102] час просочування становив $t_l = 0,6$ хв.

Методика визначення $r_{ef} = f(N)$ (на основі залежності розрахункового значення ефективного капілярного радіуса орієнтованого склонаповнювача r_{ef} від зусилля натягнення наповнювача N при температурі просочування $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, що зображена на рис. 3.18) також запатентована [254].

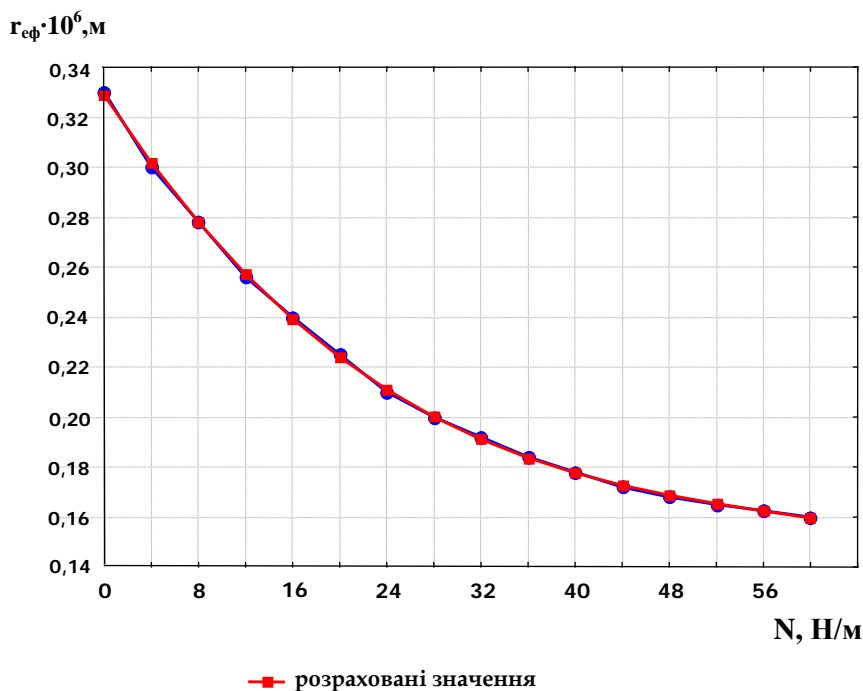


Рис. 3.18. Залежність розрахункового значення r_{ef} орієнтованого склонаповнювача від зусилля натягнення N при температурі $50\text{ }^{\circ}\text{C}$
максимальні значення статистичних показників ($N^{\circ}=7$) $r_{ef} \cdot 10^6$: $\bar{S}_{\sigma}^2(x) = 0,001\text{м}$; $\tilde{\varepsilon} = 0,005\text{м}$; $k_v = 7,1\%$.

Знайдене значення r_{ef} радіуса для скловолокнистого наповнювача джгутового типу за пропонованою методикою при $N = 0$ $r_{ef} = 0,33$ мкм.

У роботі [281] наведено результати щодо модельної апроксимації експериментальної залежності ефективного капілярного радіуса тканого наповнювача r_{ef} від зусилля його натягнення N при просочуванні (рис. 3.18).

Очевидно, що за розробленим підходом для досліджуваних температур просочування T треба також знаходити експериментальні залежності $r_{ef} = f(N)$, тобто будувати сімейство цих експериментальних кривих.

Після цього за допомогою методів експериментально-статистичного моделювання треба знаходити коефіцієнти апроксимуючого рівняння для конкретного значення N , тобто знаходити значення r_{ef} , яке входить в рівняння (3.10), що використовується для побудови кінетичних кривих просочування.

Отримані співвідношення (3.10) і можуть бути використані для оцінки часу, швидкості просочування й максимальної висоти підйому ЕЗ у джгуті,

наприклад, для рулонного методу просочування, методу просочування шинкою капілярного насичення, методу пульверизації тощо. Час "вільного" просочування є, очевидно, мінімально необхідним часом знаходження ВН у ванні для просочування.

Зміна величин, що входять у рівняння (3.10), а саме збільшення значень $\sigma \cos \Theta$, η , S_{yd} , а також зменшення Θ , γ і ε , наприклад, за рахунок ефективної УЗ-дії, приводить до підвищення максимальної висоти підйому ЕЗ за мінімальний час. Це безпосередньо вказує на можливі напрямки підвищення інтенсифікації процесу просочування, зокрема, застосування УЗ, що надалі досліджуються.

Так, використання віджимних пристроїв, або вакуумування наповнювача з просочуванням його ЕЗ під надлишковим тиском скорочує час просочування і дозволяє підвищити стабільність показників якості просочування.

3.3.3. Розроблення удосконалених методик дослідження і прогнозування кінетики процесу просочування

Перш ніж перейти до аналізу розроблених удосконалених методик дослідження і прогнозування кінетичних параметрів процесу просочування і кінетики випаровування розчинників для процесу попереднього сушіння, необхідно попередньо зупинитись на особливостях умов просочування зразка тканого наповнювача, що є частиною розробленої методики дослідження кінетики процесу просочування.

Особливості умов просочування зразка тканого наповнювача

Приготування зразків тканого наповнювача для дослідження кінетики процесів просочування і попереднього сушіння здійснювали за допомогою лабораторного пристрою, зображеного на рис. 2.7, і у послідовності, описаній в п. 2.2.5. Величину дози ЕЗ, що подається на поверхню тканого зразка, який просочується, вибирають з урахуванням структурних властивостей зразка та умов просочування.

До основних структурних властивостей зразка, що просочується, слід віднести його товщину, пористість, а також капілярно-пористі властивості і наявність поверхневої обробки складаючих його волокон (наявність на поверхні волокон замаслювачів, апретів і інш.).

Існує певний взаємозв'язок між структурними властивостями наповнювача, що просочується (зокрема, його товщиною, капілярно-пористими властивостями його волокон), величиною дози зв'язуючого, що наноситься, і фізико-механічними властивостями ЕЗ, зусиллям натягнення наповнювача, а також параметрами світлового випромінювання (діаметром світлової плями, що покриває наповнювач, полярністю й модульованістю випромінювання).

Внаслідок проведених експериментів було встановлено, що чим товстішим є тканий волокнистий наповнювач, що просочується, і чим меншим є його натягнення, тим відносно більшу дозу ЕЗ необхідно наносити, і навпаки.

При нанесенні досить малої дози ЕЗ при відносно великій товщині наповнювача, що просочується, і малому зусиллі його натягнення процес поперечного просочування пор полотна (пенетрація) буде домінувати над процесом поздовжнього просочування тільки в центральній зоні просочування (що умовно лімітується максимальним діаметром плями ЕЗ, яка розтікається на поверхні наповнювача з умовним центром у місці нанесення краплі ЕЗ на поверхню наповнювача).

Тобто в центральній зоні просочування процес проникнення ЕЗ у відносно великі пори полотна буде домінувати над процесом поздовжнього просочування (вздовж волокон) внаслідок відмінності капілярних радіусів пор волокон у цих напрямках. У той же час ближче до краю умовної зони просочування дифузія просочувального складу до поверхні волокон і дифузія складу всередину волокон згодом будуть домінувати над пенетрацією. Одночасно із цим відбувається процес розтікання ЕЗ по поверхні волокна.

Швидкість цього процесу визначається також наявністю поверхневої обробки волокон. Так, обробка замаслювачами застосовується для поліпшення збереження волокон. Але при цьому одночасно гіршає адгезія замаслених волокон до ЕЗ, тобто змочуваність. Тому поверхню наповнювача перед використанням, як правило, активують (прокалюють, сушать), а безпосередньо перед просочуванням нагрівають. Обробка волокон апретами, що містять органічні похідні кремнію і фтору, служить для поліпшення змочуваності.

Крім того, властивості ЕЗ (його концентрація, густина, в'язкість і інші технологічні властивості), зусилля натягнення волокнистого наповнювача також впливають на швидкість просочування.

Таким чином, у вище розглянутому випадку буде спостерігатися нерівномірність проникнення ЕЗ по товщині наповнювача у всій зоні просочування. Внаслідок цього експериментальні результати, що не враховують вищеперелічені явища, будуть давати певну похибку.

В іншому крайньому випадку, коли на тонкий наповнювач наносять досить велику кількість ЕЗ, спостерігається також недостатньо достовірною картина процесу просочування. Внаслідок відмінності коефіцієнтів заломлення ЕЗ та скловолокнистого наповнювача, а також істотної відмінності їх відносного масового вмісту на ділянці, що просочується, домінуючим у показниках заломлення буде показник заломлення ЕЗ.

Крім цього, внаслідок відносно "значного" гідростатичного тиску ЕЗ на поверхню наповнювача (яку можна умовно визначити усередненою висотою стовпа ЕЗ над поверхнею наповнювача) буде виявлятися "пляшковий ефект", викликаний початковою наявністю повітря в порах тканого наповнювача, особливо за нормальної температури.

Тому необхідно експериментально визначати ефективне співвідношення між товщиною наповнювача, що просочується, його натягненням і величиною дози ЕЗ, що наноситься, у залежності від температури просочування.

У свою чергу, для підвищення достовірності умов просочування температура тканого наповнювача в зоні просочування і температура ЕЗ, що наноситься, повинні, як правило, співпадати. Для цього в методиці, що

пропонується, використовують попередній нагрів ЕЗ, що наноситься, і тканого зразка, що просочується в зоні просочування, до температури просочування, після чого і роблять вимірювання.

Ще однією особливістю розробленої методики є локалізація світлового випромінювання, тобто як світлове випромінювання використовується циліндричний пучок світла.

Циліндрична форма пучка світла визначається тим, що для підвищення достовірності процесу вимірювань необхідно провести реєстрацію світлопропускання інтегрально: як по товщині наповнювача, так і по його поверхні в умовній зоні просочування, тобто по всьому фронту просочування в зоні, що досліджується.

Крім того, як вказувалося вище, процеси просочування в центрі і на периферії зони просочування протікають нерівномірно. До того ж пляма, що утворюється при розтіканні нанесеного на поверхню наповнювача ЕЗ, також має, як правило, кругову форму. А використання модульованого світла підвищує точність вимірювань у порівнянні з використанням немодульованого світла.

Варіювання відстані від джерела світла до поверхні зразка, що просочується, дозволяє локалізувати умовний діаметр зони просочування в залежності від структурних властивостей наповнювача, його натягнення, від маси дози і фізико-хімічних властивостей ЕЗ, що наноситься, а також від умов просочування.

При цьому чим меншою є доза ЕЗ, що наноситься, його температура, а також чим меншим є діаметр пор полотна, тим ближче повинно бути розташовано джерело світла до поверхні наповнювача, що просочується, і навпаки.

Методики дослідження кінетики і прогнозування кінетичних параметрів процесів просочування

Були розроблені удосконалені методики дослідження кінетики і прогнозування кінетичних параметрів процесів просочування реалізуються за допомогою одного лабораторного пристрою, що показаний на рис. 2.7, і який описується в п. 2.2.5.

Зазначимо, що розроблені вищевказані удосконалені методики, а також лабораторний пристрій для реалізації розроблених методик захищені двома патентами України на винаходи [139–140].

Реєстрація світлопропускання у вказаних методиках здійснюється на базі експериментального пристрою "Вимірювач світлопропускання ИПС-8204" (розробник – СКБ наукового приладобудування Інституту механіки полімерів Латвійської академії наук, м. Рига).

Основні параметри вимірювача "ИПС-8204":

- діапазон вимірювань коефіцієнта світлопропускання – від 10^{-5} до 0,96;
- межі основної погрішності вимірювання коефіцієнта пропускання, що допускається, складає $\pm 5\%$;

- збіжність вимірювань (по ГОСТ 16263-70) складає 3%;
- чутливість приймачів по коефіцієнту пропускання в діапазоні довжин хвиль від 400 нм до 700 нм, не гірше 0,001;
- висока швидкодія (400 вимірювань/с);
- накопичення результатів вимірювань і можливість порівняння з введеними еталонними значеннями;
- можливість вимірювань в статичному і динамічному режимах.

Дослідження кінетики процесу просочування

Удосконалена методика дослідження кінетики процесу і прогнозування параметрів процесу просочування реалізується за допомогою вищеописаного лабораторного пристрою (див. рис. 2.7) таким чином.

Зразок тканини 3, що досліджується, розміщується між плоскими елементами 1 і 2 і в горизонтальному прорізі 40 місткості 25, після чого зразок 3 фіксується відносно плоских затисків 1 і 2. Ширина зразка 3 при цьому повинна перевищувати діаметр вертикального циліндричного отвору 26 в місткості 25. Гайки 23 переміщують по направляючим 7 і 8 ліворуч до вільного переміщення рухомого затиску 2 вздовж направляючих 7 і 8.

Переміщенням ліворуч (рис. 2.7, б) гайки 17 по гвинту 13 стискується пружина 13, яка спричиняє переміщення праворуч через тягу 4 рухомого плоского елемента 2, і, отже, здійснюється натягнення зразка. Рухома втулка 15 переміщається відносно гвинта 13, а стрілка 6 фіксує на шкалі 5 положення рухомого затиску 2 відносно направляючих 7 і 8, тобто зусилля натягнення зразка, що створюється. Переміщенням праворуч гайок 23 фіксується натягнення зразка 3, що створюється.

Після цього через впорскуючий елемент 39 дозатора 38, розташованого в каналі 36, подають на поверхню зразка, нагрітого до температури просочування в зоні просочування, відповідну дозу ЕЗ 37, заздалегідь створивши за допомогою теплоносія (води, масла), що проходить через штуцера 35, у внутрішній порожнині місткості 25 необхідний температурний режим просочування (або попереднього сушіння).

При освітленні поверхні зразка циліндричним пучком світла діаметр світлової плями на поверхні зразка 3, що просочується, у зоні просочування (що обмежена кордоном циліндричного променя на поверхні матеріалу 3) не повинен перевищувати діаметру плями нанесеного ЕЗ 37.

Далі включається джерело світла 27 з генерацією на виході як модульованого, так і демодульованого світла. Світло, що пройшло через зразок 3, який просочується (сушиться), реєструється фотоелектричними приймачами 31 і 32 для вимірювання як світла, що пройшло (31), так і світла, що було відображене, або яке відбилося (32).

За допомогою засобу 33 для реєстрації величини коефіцієнта направленої світлопропускання реєструють також величину коефіцієнта світловідбивання, тобто досліджують кінетику процесу просочування

(попереднього сушіння) зразка по абсолютній зміні величини світлопропускання у часі.

Після закінчення реєстрації процесу просочування (попереднього сушіння) джерело світла 27 і приймач 30 вимикають, плоскі затиски 1 і 2 разом із зразком 3 переміщують праворуч (обертаючи гвинт 41 за головку 42) до моменту розміщення в горизонтальній проекційній площині вертикального циліндричного отвору 26 ділянці зразка 3, що непросочений, і знову проводять дослідження по вищезгаданій послідовності.

Наявність пружин 9 сприяє плавному дозованому переміщенню зразка 3 відносно оптичного отвору 26.

Далі проводять переобладнання пристрою на ефективні режими просочування, тобто на такі режими, при яких величини коефіцієнтів направленої світлопропускання, виміряні при тотожних умовах просочування для одного і того ж матеріалу, відрізняються неістотно (своєрідні "еталони" процесу просочування).

Для цього проводять варіацію відстані між джерелом світла 27 і приймачем світла 30, визначаючи для даного діаметру світлового випромінювання, типу матеріалу, його натягнення, дози ЕЗ, що наноситься, його температури і значення коефіцієнтів світлопропускання.

Після цього при "еталонних" параметрах процесу просочування проводять дослідження однотипного матеріалу з іншої партії.

При використанні розробленого пристрою на одному зразку можна провести багаторазове дослідження кінетики просочування (попереднього сушіння) до моменту зіткнення нерухомого плоского затиску 1 з бічною поверхнею місткості 25. Кількість вимірів на зразку 3 лімітується тільки його довжиною, діаметром краплі ЕЗ й відстанню від нерухомого затиску 1 до бічної поверхні місткості 25.

Це дозволяє отримувати статистично достовірні результати внаслідок наявності великої вибірки кінетичних кривих для одного зразка та часткової автоматизації вимірювань.

За допомогою розробленого пристрою можливо набувати наступних значень параметрів при моделюванні параметрів процесів просочування і попереднього сушіння:

- температура просочування – від 20 °С до 130 °С;
- зусилля натягнення – від 0 Н до 20 Н (або вище) на ширину зразка;
- хід (переміщення) зразка відносно вікна 26 – від 0 мм до 90 мм;
- деформація зразка – від 0% до 100% і більше (трикотажні тканини);
- кількість вимірювань для одного зразка – не менше за 5;
- дозоване нанесення ЕЗ – від 0,1 мл до 1 мл;
- варіювання діаметра світлової плями на поверхні зразка – від 0 до 20 мм;
- швидкодія – 12 вимірювань/с.

Прогнозування кінетичних параметрів процесу просочування

При дослідженнях і прогнозуванні режимів просочування як волокнистий наповнювач використовували намотаний в декілька шарів склоровінг ВМПС 10-40х1-78 з товщиною при нульовому натягненні $0,33 \cdot 10^{-3}$ м, а також такі скловолокнисті тканини: конструкційну Т-10-80; електроізоляційну ЕЗ-200 з товщиною $0,22 \cdot 10^{-3}$ м; кремнеземну КТ-11-ТОА з товщиною $0,23 \cdot 10^{-3}$ м.

Довжина зразків становила 0,2 м, ширина (для локалізації крайових ефектів, виникаючих при розтягненні зразка) – 0,04 м. Температура просочування варіювалась від 20 °С до 50 °С, зусилля натягнення тканих зразків – від 0 Н до 30 Н. Діаметр світлової плями на поверхні тканого зразка становив 10 мм, а максимальна маса ЕЗ при просочуванні – 0,5 мл.

Використовували ЕЗ: холодного твердіння у складі 100 мас.ч. ЕД-20+10 мас.ч. твердника поліетиленполіаміну-ПЕПА, "гарячого" твердіння з вихідним 5%-вим вмістом летючих компонентів (для дослідження процесів просочування і попереднього сушіння) у вигляді ЕДТ-10 на базі смоли ЕД-20, а також для порівняння бакелітовий лак ЛБС-4.

На рис. 3.19 і 3.20 показані характерні кінетичні криві просочування зразків склоровінгу (рис. 3.192) і склотканини Т-10-80 (рис. 3.20) у залежності від зусилля навантаження (натягнення) N .

Кінетичні криві просочування побудовані за результатами усереднення семи вимірювань на одну криву. При цьому середня величина вимірювань мала статистичну надійність в межах $P = 95\%$.

Для інших марок досліджених склотканин усі кінетичні криві є подібними до кривих, показаних на рис. 3.19 – 3.20.

На рис. 3.19 – 3.20 прийняті наступні позначення:

P – прикладене навантаження (Н);

цифри в дужках – зусилля натягнення на одну нитку склоровінгу (Н/м);

N – зусилля натягнення (Н/м);

t_2 – час поперечного (поперек поверхні наповнювача) просочування (с).

На рис. 3.19 – 3.20 також наведені розрахункові криві (- - -), побудовані за рівнянням (3.10) при $N = 200$ Н/м для смужки склотканини і при $N = 0,05$ Н/м на одну нитку для склоровінгу.

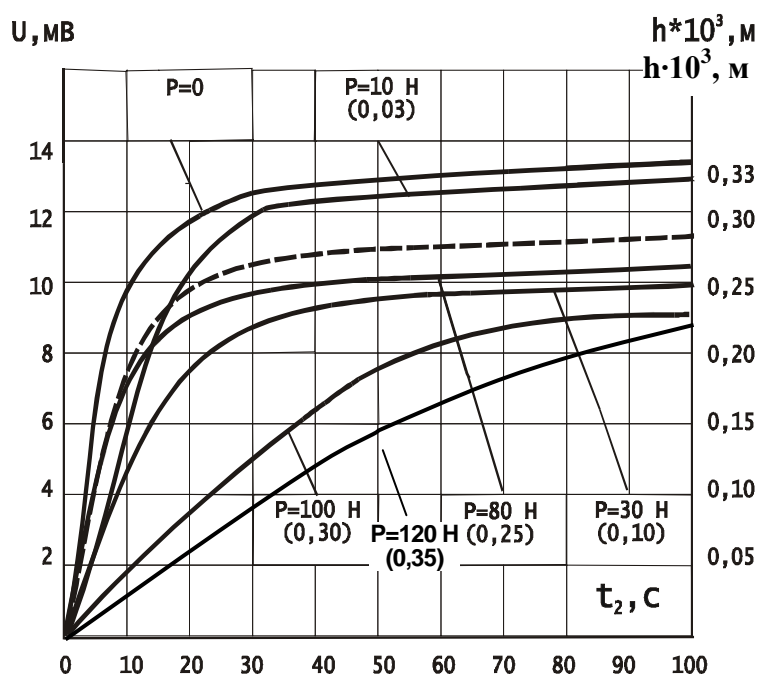


Рис. 3.19. Кінетичні криві просочування зразків склоровінгу ВМПС 10-40x1-78 у залежності від зусилля натягнення N (пояснення в тексті):
максимальні значення статистичних показників ($N^B = 7$): $\bar{S}_\sigma^2(x) = 0,80$ мВ; $\tilde{\varepsilon} = 0,67$ мВ; $k_v = 6,6\%$

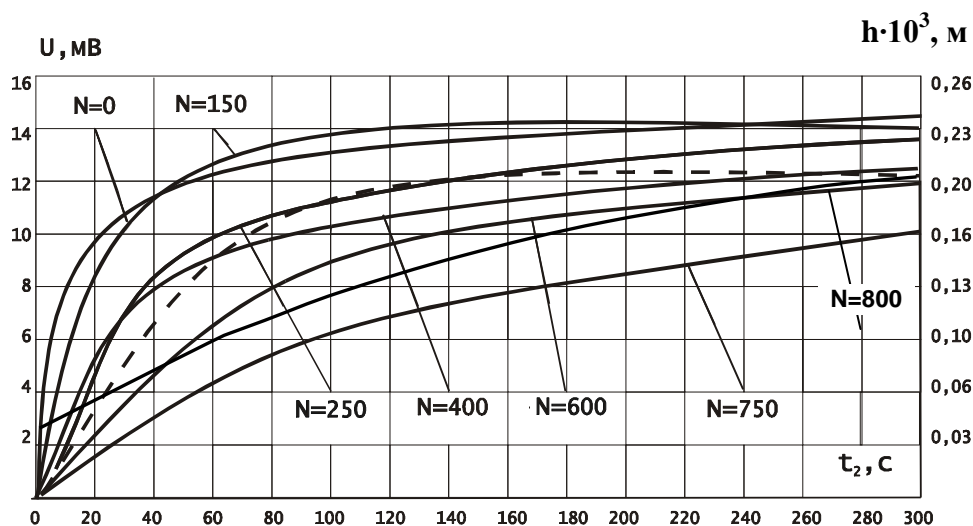


Рис. 3.20. Кінетичні криві просочування зразків конструкційної склотканини Т-10-80 у залежності від зусилля натягнення N (пояснення в тексті):
максимальні значення статистичних показників при $N^B = 7$: $\bar{S}_\sigma^2(x) = 1,14$ мВ; $\tilde{\varepsilon} = 0,79$ мВ; $k_v = 9,7\%$

Характерну кінетичну криву поперечного просочування можна умовно розділити на три ділянки (на рис. 3.19 і рис. 3.20 кордони ділянок не показано).

На ділянці *I* кінетична крива характеризується прямо пропорційною (лінійною) залежністю, що відображає процес нанесення краплі ЕЗ на поверхню наповнювача. Цей процес характеризується рівномірним просочуванням і рівномірним змочуванням.

Ділянка *II* характеризується тим, що кінетична крива починає відхилятися від лінійної залежності і набувати крутизни. Цей відрізок закінчується тоді, коли ЕЗ повністю пройде скрізь товщу наповнювача.

Зростання ходу кривої означає швидкість, з якою змінюється світлопропускання, а довжина кривої – зміну світлопроникненості у залежності від щільності структури наповнювача, наявності замаслювача і в'язкості ЕЗ. При цьому за більш високої швидкості змочування і просочування кінетична крива буде мати більшу крутизну, і навпаки.

На ділянці насичення *III* кінетична крива стає більш пологою, поступово наближаючись до горизонтальної асимптоти (виходить на плато). Тут змочування в основному пов'язано із залишковим просочуванням, тобто просочуванням в окремі волокна (поздовжнім просочуванням). Ця ділянка характеризується суттєвим зменшенням швидкості просочування.

Аналізуючи приведені на рис. 3.19 – 3.20 кінетичні криві, можна помітити, що із збільшенням зусилля натягнення *N* товщина зразка і швидкість поперечного просочування меншає внаслідок граничного ущільнення волокон, а час досягнення насичення збільшується.

При зусиллі натягнення $N \geq 800$ Н/м для склотканини Т-10-80 і $N \geq 0,35$ Н/м на одну нитку для склоровінгу швидкість поперечного просочування практично не міняється із збільшенням натягнення, що дає змогу визначити *оптимальну величину зусилля натягнення N_{opt}* .

Ця відмінність в натягненні пов'язана, мабуть, з відмінностями змочування ЕЗ поверхні волокон і перетину, а також текстильно-технологічних властивостей наповнювачів.

Таким чином, аналіз досліджених кінетичних кривих у залежності від величини зусилля натягнення *N* дозволяє вибрати його оптимальне значення.

По методиці, викладеній в [117], знайшли, що отримані розрахунковим шляхом по кривій світлопропускання прогнозовані параметри процесу просочування виявилися такими:

час просочування: 18 с,

швидкість просочування: $2 \cdot 10^{-4}$ м/с,

оптимальне натягнення смужки тканини: (2,5 – 3) Н/м.

В результаті проведення аналізу експериментальної кінетичної кривої просочування (див. рис. 3.13) знайдені значення r_{ef} досліджуваних склотканин наповнювачів при нульовому зусиллі натягнення виявились такими (див. табл.3.1):

Таблиця 3.1. Значення r_{ef} для досліджених марок склотканин

Марка тканини:	значення r_{ef} :	Максимальні значення статистичних показників:			
		N°	$\bar{S}_{\sigma}^2(x)$	$\tilde{\varepsilon}$	$k_v, \%$
Т-10-80	$0,39 \cdot 10^{-6}, \text{ м};$	7	$9 \cdot 10^{-11}, \text{ м};$	$7 \cdot 10^{-9}, \text{ м};$	2,5
Т-11-80	$0,29 \cdot 10^{-6}, \text{ м};$	7	$32 \cdot 10^{-11}, \text{ м};$	$13 \cdot 10^{-8}, \text{ м};$	6,2
Т-13	$0,45 \cdot 10^{-6}, \text{ м};$	7	$19 \cdot 10^{-11}, \text{ м};$	$10 \cdot 10^{-8}, \text{ м};$	3,0
КТ-11-ТОА	$0,36 \cdot 10^{-6}, \text{ м}$	7	$25 \cdot 10^{-11}, \text{ м};$	$11 \cdot 10^{-8}, \text{ м};$	4,3

Для порівняння досліджували також кінетичні параметри просочування п'яти однотипних зразків (сім вимірювань на зразок) в пристрої прототипу [122] і п'яти зразків (для кожного по сім вимірювань) при використанні розробленого пристрою.

При цьому помилка при використанні пристрою прототипу [122] становила (25 – 30)%, а при використанні розробленого пристрою – (8 – 10)%.

Таким чином, за розробленим підходом прогнозовані кінетичні параметри процесів просочування визначаються розрахунковим шляхом по зміні кінетичних кривих світлопропускання у часі.

ТЕМА 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ МОДИФІКАЦІЇ ПРИ ОДЕРЖАННІ РЕАКТОПЛАСТИЧНИХ ВОЛОКНИСТИХ ПОЛІМЕРІВ

У даному розділі аналізуються фізико-хімічні аспекти модифікації багатокомпонентних епоксидних полімерів, а також описуються розроблені підходи до визначення (прогнозування) кінетичних параметрів технологічних процесів просочування і попереднього сушіння виробів на основі однонаправлених (орієнтованих) і тканих наповнювачів та епоксидних зв'язуючих з використанням методів математичного моделювання.

4.1. Фізико-хімічні аспекти модифікації епоксидних полімерів, армованих дисперсними або безперервними волокнистими наповнювачами

При розгляді фізико-хімічних аспектів модифікації багатокомпонентних епоксидних полімерів, армованих дисперсними і безперервними волокнистими наповнювачами, насамперед слід розглянути питання, що пов'язані з особливостями кластероутворення в полімерному композиті, поверхневою взаємодією наповнювачів з ЕО, механізмом молекулярної взаємодії між ЕП і наповнювачем, а також адгезією між ними. Частково ці питання досліджуються в роботі [270].

Потрібно також проаналізувати можливі шляхи використання УЗ для підвищення ефективності фізико-хімічної модифікації цих багатокомпонентних ЕП.

4.1.1. Особливості кластероутворення в полімерному композиті

Під *кластером*, як правило, розуміється група часток наповнювача, розділених тонкими прошарками полімеру, що повністю знаходяться в плівковій фазі [10].

Кластерні структури з дисперсних часток утворюються внаслідок протікання процесів (дифузійних, седиментаційних і т.п.), пов'язаних з мимовільним відносним переміщенням часток наповнювача, а також в результаті їх вимушеного руху при перемішуванні (гомогенізації) полімерної матриці, що відбувається під дією зовнішніх сил (наприклад, під дією УЗ).

Процес кластероутворення починається з взаємодії двох окремих часток. З огляду на те, що структура граничного шару формується в результаті прагнення цих часток наповнювача знизити свою поверхневу енергію, то енергетично вигідніше, коли граничні (фейзонні) шари окремих часток починають взаємодіяти між собою. Це призводить до нерівномірного розподілу часток, але й сприяє компенсації енергетичного надлишку [10].

При цьому частки наповнювача починають структуруватися так, щоби

полімер у просторі між ними повністю переходив в орієнтаційно-впорядкований стан з утворенням лінійних кластерів, тобто кластерів, частки в якому розташовуються уздовж кривої або умовної лінії (див. рис. 4.1).

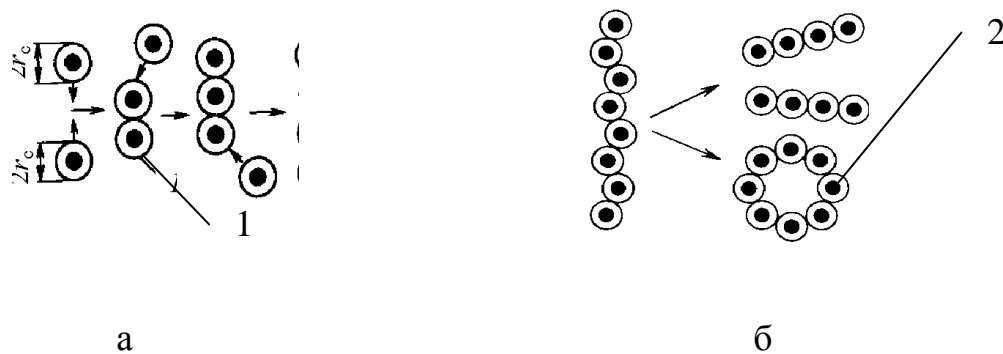


Рис.4.1. Схема кластероутворення в полімерному композиті [10]:

- а* – утворення лінійного кластера;
- б* – перетворення нестійкого лінійного кластера;
- 1* – елементарний двохчастковий лінійний кластер;
- 2* – кільцеподібний кластер

Збільшення довжини лінійних кластерів *1* відбувається до певних розмірів, після чого вони стають гідродинамічно нестійкими і розпадаються на декілька малих лінійних кластерів або утворюють кільцеподібний кластер *2* (див. рис. 4.1, б).

Останні, у свою чергу, групуються між собою з утворенням просторових комірчастих кластерів, що є неправильними (спотвореними) сферами. Периферійний шар останніх складається з часток наповнювача, що чергуються з плівковою фазою полімерної матриці. При цьому внутрішня область сфери є вільною від часток наповнювача і містить тільки полімерну матрицю в об'ємному стані.

Якщо наповнювач полідисперсний (тобто неоднаковий за розмірами), то в процесі його поєднання з рідким полімером дрібні частки наповнювача «захоплюються» поверхнею крупних часток, внаслідок чого виникають щільні *клубкові кластери*.

Кластери, що вільно розподілені в об'ємі полімерного матеріалу і не зв'язані між собою, не здійснюють кумулятивної зміцнюючої дії. При руйнуванні вони можуть слугувати тільки стопором для тріщин, знижуючи швидкість їх розповсюдження, що приводить до підвищення тріщиностійкості композитів.

Збільшення міцності наповненого частками наповнювача затверділого

композиту відбувається у тому випадку, коли в об'ємі цього композиту утворюється просторовий каркас з часток наповнювача і плівкової фази полімерної матриці, що пронизує увесь каркас об'ємної полімерної матриці.

Перехід від окремих кластерів до каркаса об'ємної полімерної матриці відбувається унаслідок об'єднання і укрупнення малих кластерів. На певному етапі наповнення весь об'єм полімерного наповненого композиту пронизується одним нескінченним кластером з утворенням просторового каркаса (тут УЗ-дія може слугувати інтенсифікуючим чинником просторового каркасоутворення), що приводить до збільшення міцності композиту.

Окрім цього, на міцність полімерних композитів значний вплив здійснює також дисперсність часток наповнювача. Основною величиною при цьому є величина питомої поверхні наповнювача, що припадає на одну його частку.

Так, збільшення розміру часток наповнювача приводить до збільшення їх поверхні, тобто до зниження їх поверхневої енергії, і, отже, енергії когезії. Це, у свою чергу, призводить до зниження міцності композиту.

І навпаки: із збільшенням дисперсності наповнювача міцність композиту підвищується.

4.1.2. Аналіз поверхневої взаємодії дисперсних і безперервних наповнювачів з епоксидними олігомерами

Нижче аналізуються особливості поверхневої взаємодії наповнювачів (як неорганічних, так і органічних) з ЕО.

4.1.2.1. Особливості поверхневої взаємодії неорганічних наповнювачів з епоксидними олігомерами

При створенні композиційних матеріалів необхідно прагнути до отримання міцного й термічно та гідролітично стійкого зв'язку між поверхнею наповнювача і полімерною матрицею, що забезпечує їх спільну роботу. Для забезпечення доброї адгезії між ЕП і неорганічним наповнювачем необхідне утворення міцного негідролізуемого хімічного зв'язку. Тобто на поверхні ВН мають бути групи, здатні до хімічної взаємодії з функціональними групами ЕЗ.

Як правило, як неорганічні наповнювачі в багатокомпонентних ЕП застосовують різні оксиди, силікати і деякі інші з'єднання. Порівняно докладні дані про хімічну структуру поверхні є тільки для оксидів і силікатів, тому ми обмежимося розглядом тільки цих класів матеріалів.

Найбільш характерною рисою всіх цих поверхонь є наявність покриву з гідроксильних груп, які можуть сильно розрізнятися по своїй поведінці і хімічній активності, а їх кількість може бути доволі значною [10, 25].

У складних силікатах поверхневі групи можуть бути пов'язані з різними атомами, що призводить до ще більшої відмінності в їх властивостях. Крім того, у багатьох випадках, особливо в багатокомпонентних полімерних стеклах, склад поверхні відрізняється від складу маси матеріалу [25]. Вміст активних груп може змінюватися на порядок залежно від передісторії наповнювача.

Саме гідроксильні групи відіграють найбільшу роль при взаємодії наповнювачів з ЕО. Проте, окрім гідроксильних груп, на поверхні гідрофільних неорганічних оксидів і силікатів адсорбуються молекули води, кількість якої залежить від вологості навколишнього середовища.

Адсорбована вода здійснює негативний вплив на адгезію ЕО, перешкоджаючи утворенню міцних хімічних і водневих зв'язків між поверхнею наповнювача і полімером, особливо за умов твердіння при кімнатній температурі. Коордінаційно-ненасичені центри виявляються практично повністю блокованими адсорбованими молекулами води [25].

Адсорбовані молекули і атоми створюють нові поверхневі стани або змінюють параметри існуючих електронних поверхневих станів [25]. При цьому енергетичний спектр поверхні наповнювача багато в чому визначає характер фізичної і хімічної взаємодії «полімер – наповнювач».

Також слід сказати і про вплив різних домішок в ЕЗ, які часто концентруються на поверхні наповнювача, який з'єднують з ЕЗ. Як домішки в ЕО зазвичай присутні полярні з'єднання, які активно адсорбуються поверхнею наповнювача і успішно конкурують з молекулами епоксидів і твердників, витісняючи їх з поверхні. Це, у свою чергу, призводить до різкого погіршення адгезії.

Особливо велика сорбція води спостерігається в тих випадках, коли до складу наповнювача (хоча би в невеликих кількостях) входять розчинні у воді з'єднання, що легко гідролізуються (наприклад, оксиди лужних чи лужноземельних металів).

У таких випадках поглинання води сильно зростає в результаті утворення на поверхні наповнювача шару водного розчину. Внаслідок цього величини сорбції набувають значень, відповідних десяткам і сотням мономолекулярних шарів.

Таким чином, поверхні неорганічних наповнювачів характеризуються високою адсорбційною активністю [10, 25]. Це призводить до того, що на них (якщо поверхня наповнювача не піддається заздалегідь спеціальному очищенню) є шари води і різних органічних сполук, адсорбовані з навколишнього середовища, які сильно погіршують адгезію ЕО до поверхні наповнювача. При цьому склад органічних забруднень може змінюватися в досить широких межах.

Велике значення має також стан поверхні наповнювача, яка, як було сказано вище, зазвичай покрита адсорбованими молекулами води й інших з'єднань, утруднюючи таким чином змочування і взаємодію полімеру з наповнювачем.

Тому актуальним є дослідження ефективних методів очищення поверхні наповнювача безпосередньо перед його просочуванням чи допросоченням ЕЗ, наприклад, ультразвуком, для зменшення різних домішок і кількості води та органічних сполук, що адсорбуються на поверхню наповнювача з навколишнього середовища, а також для поліпшення адгезійної міцності.

4.1.2.2. Особливості поверхневої взаємодії органічних наповнювачів з епоксидними олігомерами

Механізм взаємодії в системах «полімерний наповнювач – олігомерне епоксидне зв'язуюче» сильно відрізняється від описаної вище взаємодії олігомерних зв'язуючих з мінеральними наповнювачами. Це обумовлено наступними чинниками:

- модулі пружності і термічні коефіцієнти розширення полімерного наповнювача і матриці близькі;
- компоненти полімерного зв'язуючого можуть проникати в об'єм полімерного наповнювача, причому найбільш активними є низькомолекулярні твердники (аміни і ангідриди);
- можливе часткове розчинення полімерного волокна в полімері;
- взаємодія «полімерне волокно – олігомерне зв'язуюче» не обмежено поверхнею, а може розповсюджуватися на значну глибину у полімерне волокно;
- полімерний наповнювач може розчиняти низькомолекулярні домішки у полімерному зв'язуючому і продукти конденсації, що зменшує тенденцію до утворення пор.

Можна сказати, що вищезазначені чинники загалом приводять до збільшення монолітності структури матеріалу.

На поверхні і в об'ємі волокон завжди присутні різні з'єднання, що є низькомолекулярними фракціями волокноутворюючого полімеру, текстильні замаслювачі, залишки розчинника й інші технологічні домішки, а також різні забруднення, що поглинаються волокном під час його виготовлення, зберігання і переробки [25]. Наприклад, залежно від хімічної природи полімерні волокна можуть поглинати до 10–12 % води [25].

Присутність таких домішок є практично неминучою і позбавитися від них без зміни властивостей волокна дуже важко. При виготовленні пластиків ці з'єднання частково переходять в ЕЗ і змінюють його властивості. У зв'язку з цим вибір ефективних методів очищення поверхні органічних наповнювачів від небажаних домішок безпосередньо перед просочуванням чи допросоченням ЕЗ, наприклад, ультразвуком, представляє науковий і практичний інтерес.

Таким чином, взаємодія олігомерного зв'язуючого з органічними наповнювачами, наприклад, капроном, значно складніше, ніж з мінеральними, і в даний час вона ще мало досліджена. Тому актуальним є дослідження практичних результатів цієї взаємодії, в т.ч. й експериментальним шляхом.

4.1.3. Механізм молекулярної взаємодії між епоксидними полімерами і наповнювачами

Молекулярна взаємодія між полімером і наповнювачем може протікати по різних механізмах [25]. Так, між активними функціональними групами ЕО і наповнювача відбувається хімічна взаємодія з утворенням міцних хімічних зв'язків. Крім того, спостерігається існування всього спектру фізичних зв'язків –

від ван-дер-ваальсових до водневих, обумовлюючих явища змочування, адгезії і утворення міжфазних шарів [10, 25].

Незважаючи на важливість процесів міжфазної молекулярної взаємодії в наповнених полімерах, багато аспектів цих процесів ще мало досліджено, і в науковій літературі існують різні, часом протилежні думки [1–3, 10, 25].

Установлено, що хімічна взаємодія ЕО з поверхнею підкладки з матеріалу наповнювача або мінерального наповнювача може протікати по декількох механізмах [10, 25]:

- 1) реакція поверхневих ОН-груп наповнювача з епоксидними групами;
- 2) реакція поверхневих ОН-груп наповнювача з твердником (зокрема, з ангідридним);
- 3) реакція поверхневих ОН-груп наповнювача з ОН- або ефірними групами ЕП;
- 4) взаємодія різних поверхневих центрів з ЕП.

У результаті реакцій між ЕО і полімером виникають в основному міцні хімічні зв'язки типу С-О, які в значній мірі обумовлюють високу адгезію ЕП. Проте такі зв'язки легко гідролізуються, що і є причиною малої водостійкості наповнених епоксидних матеріалів.

При хімічній модифікації поверхні ВН епоксидна матриця може взаємодіяти з прищепленими на поверхні ВН біфункціональними молекулами з утворенням негідролізуємих зв'язків Si-O-Si і C-C [25], що значно підвищує водостійкість одержуваних ЕП.

При взаємодії ЕО з іншими активними поверхневими центрами, що не містять ОН-груп, очевидно, можуть протікати й інші реакції, але вони практично не досліджені [10].

Гідроксильні ОН-групи відіграють найбільшу роль при взаємодії ВН з ЕО. Проте, окрім гідроксильних ОН-груп, на поверхні ВН можуть знаходитись адсорбовані з повітря молекули води і інших з'єднань, які утруднюють змочування і взаємодію полімеру з наповнювачем [25].

Розгляд шляхів вирішення цих проблем лежить в рамках розгляду питань адгезії між ЕП і ВН, до описуються нижче.

4.1.4. Адгезія між епоксидним полімером і наповнювачем

Збільшення міцності епоксидного композиту значною мірою залежить від ступеня контакту часток наповнювача з полімерною матрицею. Для забезпечення хорошої адгезії між ЕП і наповнювачем необхідне утворення міцного негідролізуємого хімічного зв'язку, тобто на поверхні наповнювача мають бути групи, здатні до хімічної взаємодії з функціональними групами ЕЗ.

Механізм міжфазної взаємодії в системах «полімер – наповнювач» вельми складний і ще повністю не з'ясований, хоча останнім часом цю проблему інтенсивно досліджують на прикладі лінійних кристалічних і в меншій мірі аморфних полімерів [10, 25].

У випадку ЕП дослідження взаємодії «полімер – наповнювач» ускладнюється тим, що:

по-перше, подібні матеріали утворюються в результаті твердіння низькомолекулярних олігомерів у присутності наповнювача, тобто наповнювач може впливати не лише на надмолекулярну, але і на молекулярну структуру полімеру, а також на процес твердіння олігомерного зв'язуючого, вступаючи в хімічні реакції з реакційноздатними групами ЕО і твердників;

по-друге, оскільки процес утворення ЕП з олігомера і твердника відбувається у присутності наповнювача, важко розділити вплив технологічних чинників і поверхневі ефекти; крім того, сильнозшиті системи, що утворюються при твердінні, є неплавкими і нерозчинними, що також сильно утруднює їх дослідження;

по-третє, окрім зміни властивостей полімеру і його молекулярної структури у поверхні наповнювача, в епоксидних пластиках зазвичай спостерігається також підвищена концентрація макродефектів у вигляді пор і тріщин, що також впливає на адгезійну міцність [10, 25].

Поява вищезгаданих дефектів обумовлена неповнотою змочування поверхні наповнювача полімером, концентрацією внутрішніх напружень і легшим зародженням газових пухирців на межі розподілу. При цьому граничний шар більшою мірою схильний до впливу різних забруднень, що знаходяться на поверхні розподілу.

Для збільшення міцності адгезійного зв'язку на поверхні розподілу наповнювача її піддають обробці, наприклад, поверхнево-активними речовинами (ПАР) [25]. По аналогії з обробкою ПАР, можна очікувати, що УЗ-обробка поверхні волокнистого наповнювача з нанесеним на нього рідким ЕО (ЕЗ) також сприятиме збільшенню міцності адгезійного зв'язку на поверхні розділу «волокно – епоксидна матриця».

Опосередкованим підтвердженням цього є аналіз електронно-мікроскопічного дослідження місць руйнування затверділого ЕП, одержаного без і з УЗ-обробкою (див. рис. 4.2).

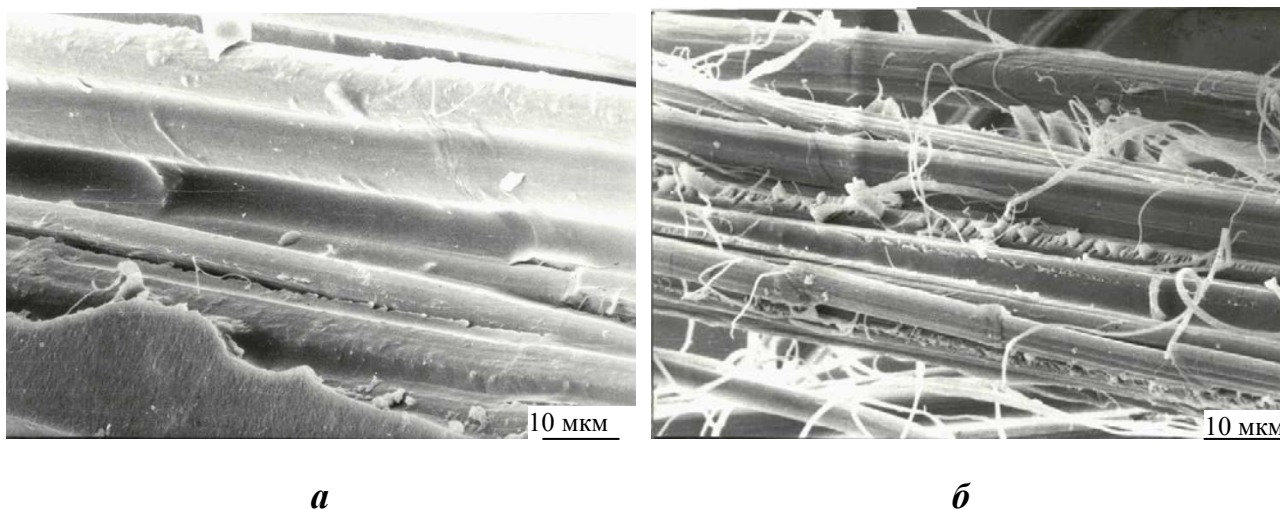


Рис. 4.2. Мікрофотографія руйнування затверділого ЕП на основі ЕХД-МК-СВМ (збільшення $\times 1000$):

а – без УЗ-обробки; *б* – із застосуванням УЗ-обробки

Так, в результаті застосування ефективних режимів УЗ-обробки значно зменшується число повітряних пор і відбувається рівномірний розподіл ЕЗ по перетину просоченого орієнтованого ВН у вигляді органоволокна марки СВМ у порівнянні з композитом, необробленим УЗ.

У першому випадку (рис. 4.2, *а*) візуально спостерігаються області, що містять велику кількість ЕЗ, тобто відбувається нерівномірний розподіл ЕЗ по перетину композиту.

У другому випадку (рис. 4.2, *б*) кожне волокно виявляється рівномірно просоченим ЕЗ, а композит утворює монолітне з'єднання.

Зниження дефектності волокнистого композиту в другому випадку (рис. 4.2, *б*) відбувається, мабуть, за рахунок наявності сукупності наступних чинників:

- більш рівномірного перемішування (*гомогенізації* ЕЗ);
- поліпшення розподілу одного компонента в іншому (*гомогенізація* композитної системи);
- поліпшення взаємодії на межі розподілу «ЕЗ – ВН» завдяки кращому змочуванню, збільшенню площі контакту;
- зниженню числа граничних ефектів.

Тому питання дослідження ефективності УЗ-обробки поверхні ВН, наприклад, УЗ-активацією, є актуальними.

ТЕМА 5. ЕФЕКТИВНІ НАПРЯМИ ЗДІЙСНЕННЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ МОДИФІКАЦІЇ РІДКИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ

У цьому розділі описується вплив параметрів УЗ-модифікації на технологічні характеристики ЕО (ЕЗ) і експлуатаційних властивостей ЕП на їх основі. Ці результати в подальшому можуть слугувати базою для розроблення ефективних режимів здійснення УЗ-модифікації при одержанні армованих ЕП, зокрема, в технології просочування ВН, при формуванні ремонтних виробів типу муфт, що термоусаджуються, на основі ЕП, а також при ремонті трубопровідних комунікаційних систем на базі ПЕТП.

5.1. Режими ультразвукової модифікації епоксидних олігомерів і зв'язуючих на їх основі

Досліджували можливість покращення технологічних характеристик ЕК, що широко використовуються для просочування волокнистих тканих і орієнтованих матеріалів, шляхом встановлення ефективних режимів УЗ-модифікації ЕО і ЕЗ за атмосферного і надлишкового тисків.

Деякі варіанти розроблених технологічних режимів містяться в роботах [147–149], що більш детально розглядаються нижче.

При розробленні шуканих режимів за основу брали вдосконалення відомого способу (аналога для розроблюваних режимів УЗ-модифікації) УЗ-обробки ЕК [44], що передбачає змішування ЕО марки ЕД-20 із твердником ДЕТА з наступною УЗ-дією одержаної композиції. УЗ-дія здійснюється за допомогою концентратора поздовжніх УЗК (другий варіант УЗ-обробки, див. рис. 1.1, б) при частоті 17–44 кГц, амплітуді 50–120 мкм, інтенсивності 15–30 Вт/см² і температурі 70–90 °С протягом 30–45 хв.

Особливості відомого способу [44] одержання ЕЗ за допомогою УЗ-модифікації і його відмінності у порівнянні з досліджуваними і розроблюваними режимами УЗ-модифікації виражаються в наступному:

1) Обробка ЕО в суміші із твердником як холодного, так і гарячого твердіння протягом тривалого часу для розроблюваних режимів є цілком неприйнятною. Адже відповідно до цих режимів, полімерна композиція повинна бути технологічною протягом щонайменше десятків хвилин й такою, що твердіє поетапно.

Перший етап твердіння відбувається при температурі 20 °С протягом 24 год. Але при розігріві суміші концентратором поздовжніх УЗК суміш швидко прогрівається до температури, що перевищує 100 °С, внаслідок чого озвучувана суміш починає швидко й неоднорідно твердіти по всьому об'єму.

2) Існують відмінності в параметрах для УЗ-обробки окремого олігомера ЕД-20 у розроблюваних режимах у порівнянні з параметрами обробки суміші ЕО марки ЕД-20 з твердником ДЕТА у відомому способі [44].

3) Відсутність ефективного діапазону параметрів УЗ-обробки для досліджуваної ЕК, зокрема, відсутність ефективного (оптимального)

співвідношення площі випромінювача поздовжніх УЗК до маси наважки ЕО, що озвучується, не дозволяє провести ефективне об'ємне озвучування ЕО для максимальної реалізації її фізико-механічних властивостей у кінцевій ЕК (як для технологічного процесу просочування, так і для формування ремонтних муфт з ЕП, що термоусаджується).

Ці відмінності слугували орієнтиром при дослідженні і розробленні ефективних режимів УЗ-модифікації ЕК як за атмосферного, так і за надлишкового тисків.

З метою оцінки ефективності УЗ-модифікації були проведені порівняльні експериментальні дослідження композиції для просочування на базі олігомерів УП-631, ЕД-20 і твердника ДЕТА. Після УЗ-обробки 100 в.ч. ЕО марки ЕД-20 змішували з 10 в.ч. твердника ДЕТА. Одержувану суміш затверджували за режимом 20 °С/24 год +130 °С/6 год.

Олігомер УП-631 для надання пластичності в процесі просочування модифікували розчинним у ньому карбоксилвміщуючим каучуком СКН-30, після чого затверджували ізометилтетрагідрофталеvim ангідридом (ізоМТГФА) у наступному стехіометричному співвідношенні:

100 мас. ч. – УП-631 + 10 мас. ч. – СКН-30 + 100 мас. ч. ізо-МТГФА.

Визначали вплив УЗ-обробки на властивості затверділих ЕП, контролюючи зміну технологічних (динамічну в'язкість η , мінімальний рівноважний крайовий кут змочування ЕО по скляній підложці θ_{min} при 20 °С, максимальну висоту підйому ЕО по скловолокну h_{max} при 50 °С) і експлуатаційних (температуру склування T_c ЕП) характеристик.

Зразки ЕО і ЕЗ озвучували за допомогою УЗ-ванни типу УЗВ-0,63 (див. рис. 2.1), а також УЗГ типу УЗГ-3-4 і УЗДН-2Т з концентраторами, зображеними на рис. 2.3. Озвучування ЕК здійснювали в низькочастотному УЗ-діапазоні на фіксованих промислових частотах 16–24 кГц при інтенсивності УЗК 0,5–5 Вт/см² і амплітудах 10–50 мкм протягом 10–60 хв при температурі 50–80 °С, для підтримання якої використовували термостат типу U-10.

Перед озвучуванням початкові ЕО підігрівали до температури 50–60 °С для найшвидшого виходу до початкового температурного режиму озвучування, а в ході озвучування в зв'язку з розігріванням ЕО їх охолоджували до необхідної температури.

5.2. Вплив параметрів ультразвукової модифікації на технологічні, експлуатаційні та структурні характеристики олігомерів і полімерів

У розділі 1 відзначалось, що в літературі ще не досліджувався вплив на рідинні ЕК УЗ-хвиль, які діють одночасно в низькочастотному й середньочастотному УЗ-діапазоні як за атмосферного, так і в присутності надлишкового тиску.

Можна очікувати, що така дія на ефективних параметрах УЗ-обробки ЕК може привести до покращення експлуатаційних властивостей кінцевих ЕП на їх

основі. Тому й досліджували УЗ-модифікацію ЕО і ЕК як за атмосферного, так і за надлишкового тиску. При цьому УЗ-модифікацію ЕО і ЕК за надлишкового тиску здійснювали як у низькочастотному, так і в середньочастотному УЗ-діапазоні.

Окремо досліджувалось питання оптимізації параметрів продуктивності обладнання, призначеного для здійснення УЗ-модифікації полімерних композицій.

5.2.1. Здійснення ультразвукової модифікації за атмосферного тиску

Досліджували окремо вплив параметрів УЗ-модифікації на технологічні характеристики ЕО та ЕЗ, а також на структурні характеристики затверділих ЕП на їх основі, попередньо здійснивши оптимізацію параметрів продуктивності відповідного УЗ-обладнання.

5.2.1.1. Оптимізація продуктивності обладнання для здійснення ультразвукової модифікації епоксидних композицій

Як параметр продуктивності Q технологічного обладнання, призначеного для здійснення процесу УЗ-модифікації рідких ЕО і ЕК, було прийняте відношення площі випромінювача S_g концентратора (або пластини магнітостриктора) поздовжніх УЗК цього обладнання до маси наважки m_c епоксидної основи (ЕД-20), що озвучується, тобто величина $(S_g/m_c) \cdot 10^3, \text{ м}^2/\text{кг}$.

Це відношення S_g/m_c обумовлюється конструктивно-технологічними параметрами існуючого електротехнологічного обладнання і визначає необхідну питому потужність УЗ-кавітаційного обладнання на одиницю об'єму (або площі – у випадку обробки склотканин) озвучуваного середовища [150].

Початкова маса наважки олігомера ЕД-20, що озвучувалась, складала $m_c = 80 \text{ г}$ для УЗ-диспергатора УЗДН-2Т з площею випромінювання концентратора УЗК $S_g = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, а для ПМС типу ПМС-15А-18 маса наважки складала $m_c = 350 \text{ г}$ для $S_g = 15 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

Було встановлено, що при збільшенні маси наважки m_c , що озвучувалась, у 1,5 рази для обох випромінювачів УЗ відбувалося зниження величини максимального зміцнення. Так, для адгезійного зміцнення $\sigma_{a.z.}$ затверділої композиції ЕД-20+ДЕТА до сталі Ст45 це зниження відбувалося у 1,2–1,4 рази, а при збільшенні маси наважки у 2 рази зміцнення становило не більше 10% у порівнянні з неозвученим ЕО. Така ж тенденція спостерігається й для інших експлуатаційних характеристик затверділих ЕП (див. табл. 5.1).

І хоча при менших значеннях S_g/m_c , тобто за меншої маси наважки, досягаються результати, не гірші за оптимальні, проте з точки зору продуктивності процесу переробки ЕК бажано вибирати максимально припустиме значення маси наважки ЕО, при якому не відбувається суттєвого погіршення експлуатаційних характеристик ЕП, що були встановлені за ефективних параметрів УЗ-обробки ЕО.

Таблиця 5.1. Вплив варіювання відношення площі випромінювача поздовжніх УЗК S_{θ} до маси наважки m_c епоксидної основи ЕД-20, що обробляється, на характеристики міцності затверділої композиції ЕД-20+ДЕТА

$S_{\theta}/m_c \cdot 10^3$, м ² /кг	міцнісні властивості затверділих ЕП		
	$\sigma_{a.v.}$, МПа	$\sigma_{a.z.}$, МПа	σ_p , МПа
без УЗ-обробки	28	8,0	48
з УЗ-обробкою:			
0,3	39	10,8	68
0,4	40	11,0	69
0,5	39	10,8	68
0,6	34	9,6	60
0,7	32	9,3	54
0,8	30	8,7	51

На основі аналізу попередньої [26, 28] та отриманої (див. табл. 5.1) інформації було встановлено, що залежність характеристик міцності затверділих ЕП від режимів УЗ-обробки ЕО носить нелінійний характер (див. рис. 5.1).

У зв'язку із цим при математичному моделюванні наявні експериментальні дані були апроксимовані поліномами 2–7 порядків.

В результаті проведених модельних досліджень було прийнято рішення зупинитись на рівнянні 4-го порядку, яке з достатньою точністю (розраховані значення мають той же порядок, що і експериментальні дані, тобто збігаються в першій значущій цифрі), прийнятною для трактування отриманих результатів, яке описує експериментальні дані, а саме:

$$\sigma_z(X) = b_0 + b_1 \cdot X^1 + b_2 \cdot X^2 + b_3 \cdot X^3 + b_4 \cdot X^4 + b_5 \cdot X^5 + b_6 \cdot X^6, \quad (5.1)$$

де $\sigma_z(X) \equiv Y(X)$ – відгук;

X – змінна, що є досліджуваним параметром УЗ-обробки (у даному випадку це відношення S_{θ}/m_c);

z – нижній індекс, що є умовним позначенням поточної характеристики міцності σ , яка досліджується;

$b_0, b_1, b_2, \dots, b_6$ – постійні коефіцієнти рівняння (5.1), що підлягають визначенню.

ЕКК

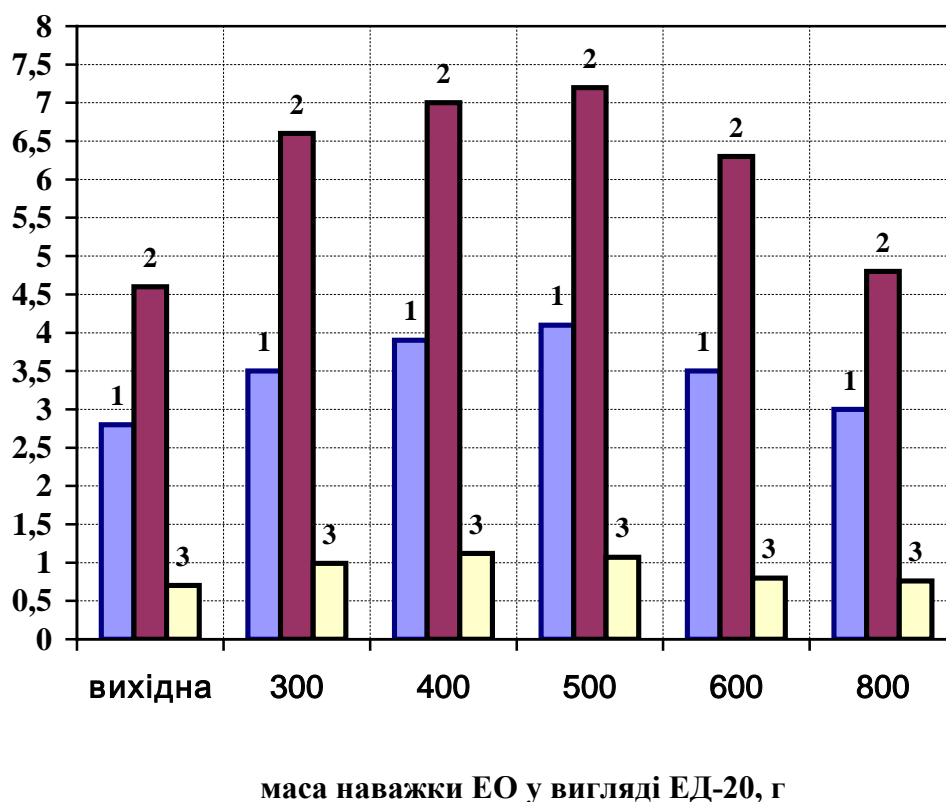


Рис. 5.1. Вплив варіювання маси ЕС у вигляді ЕД-20, що озвучується за атмосферного тиску, на характеристики міцності затверділої композиції у складі ЕД-20+ДЕТА:
 1 – $\sigma_{a.v.} \cdot 0,1$, (МПа); 2 – $\sigma_p \cdot 0,1$, (МПа); 3 – $\sigma_{a.z.} \cdot 0,1$, (МПа)

Отримані статистичним методом [98] адекватні статистичні математичні моделі, що характеризують вплив варіювання відношення (S_θ/m_c) на характеристики міцності затверділої ЕК, мають такий вигляд:

$$\sigma_{a.v.}(X) = 27,9931 + 385,7804 \cdot X^4 - 576,3107 \cdot X^3 + 191,1123 \cdot X^2 + 21,11938 \cdot X; \quad (5.2)$$

$$\sigma_{a.z.}(X) = 7,9977 + 66,14327 \cdot X^4 - 92,8138 \cdot X^3 + 20,9083 \cdot X^2 + 9,7426 \cdot X; \quad (5.3)$$

$$\sigma_p(X) = 48,0058 + 3738,40504 \cdot X^4 - 1130,414 \cdot X^3 + 403,01216 \cdot X^2 + 26,767 \cdot X. \quad (5.4)$$

Експериментальні та розраховані за формулами (5.2–5.4) значення змінних наведено у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2. Зведені експериментальні та розраховані значення змінних при оптимізації відношення (S_θ/m_c)

$(S_\theta/m_c) \cdot 10^3, \text{ м}^2/\text{кг}$	Експериментальні значення			Розраховані значення		
	$\sigma_{a.в.}, \text{ МПа}$	$\sigma_{a.з.}, \text{ МПа}$	$\sigma_p, \text{ МПа}$	$\sigma_{a.в.}, \text{ МПа}$	$\sigma_{a.з.}, \text{ МПа}$	$\sigma_p, \text{ МПа}$
Без УЗ-обробки	28	8,0	48	27,99	7,99	48,00
з УЗ-обробкою						
0,3	39	10,8	68	39,09	10,83	67,76
0,4	40	11,0	69	40,01	10,99	69,75
0,5	39	10,8	68	38,40	10,62	66,99
0,6	34	9,6	60	34,97	9,89	60,67
0,7	32	9,3	54	31,37	9,10	53,77
0,8	30	8,7	51	30,14	8,74	51,02

Графічне відображення порівняльних результатів показано на рис. 5.2 (а–в).

Найкращі та найгірші значення вихідної змінної $Y(X)$ для оптимізації відношення (S_θ/m_c), отримані при експериментально-статистичному моделюванні в процесі пошуку компромісної точки, становлять:

характеристика міцності ЕП:	$\sigma_{a.в.}, \text{ МПа}$	$\sigma_{a.з.}, \text{ МПа}$	$\sigma_p, \text{ МПа}$
найкращі значення:	50	30	80
найгірші значення:	25	7	45.

Характеристики міцності ЕП, отримані для оптимального значення відношення (S_θ/m_c), знаходиться всередині цих інтервалів. Результати розрахунку узагальненої функції бажаності $d(D)$ при оптимізації відношення (S_θ/m_c) відображені на рис. 5.3.

Відповідно до результатів розрахунків, а також графічної залежності функції бажаності для відношення (S_θ/m_c) (див. рис. 5.3), можна зробити висновок про те, що вимозі максимальних значень усіх вихідних змінних найкраще відповідає точка №3, у якій досягається максимальне значення функції бажаності $d(D) = 0,5047$, що відповідає значенню (S_θ/m_c) = $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$.

Тоді, наприклад, для озвучування в УЗ-ванні типу УЗВ-1 наважки ЕД-20 масою 10 кг протягом певного часового проміжку УЗ-модифікації сумарна площа випромінювачів S_θ УЗК, установлених як на дні, так і на бокових стінках ванни в певному порядку, повинна становити:

$$S_\theta = 0,4 \cdot 10^{-3} \cdot m_c \text{ (кг} \cdot \text{м}^2/\text{кг)} = 0,4 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \text{ м}^2 = 0,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2.$$

Таким чином, в результаті експериментально-статистичних досліджень технологічних характеристик ЕО і ЕЗ, а також міцнісних характеристик ЕП на їх основі було встановлено, що для ефективного озвучування ЕО відношення площі випромінювача поздовжніх УЗК до маси наважки ЕО, що обробляється, повинно становити $(4\text{--}5) \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$ при даних параметрах УЗ-обробки за першим варіантом озвучування.

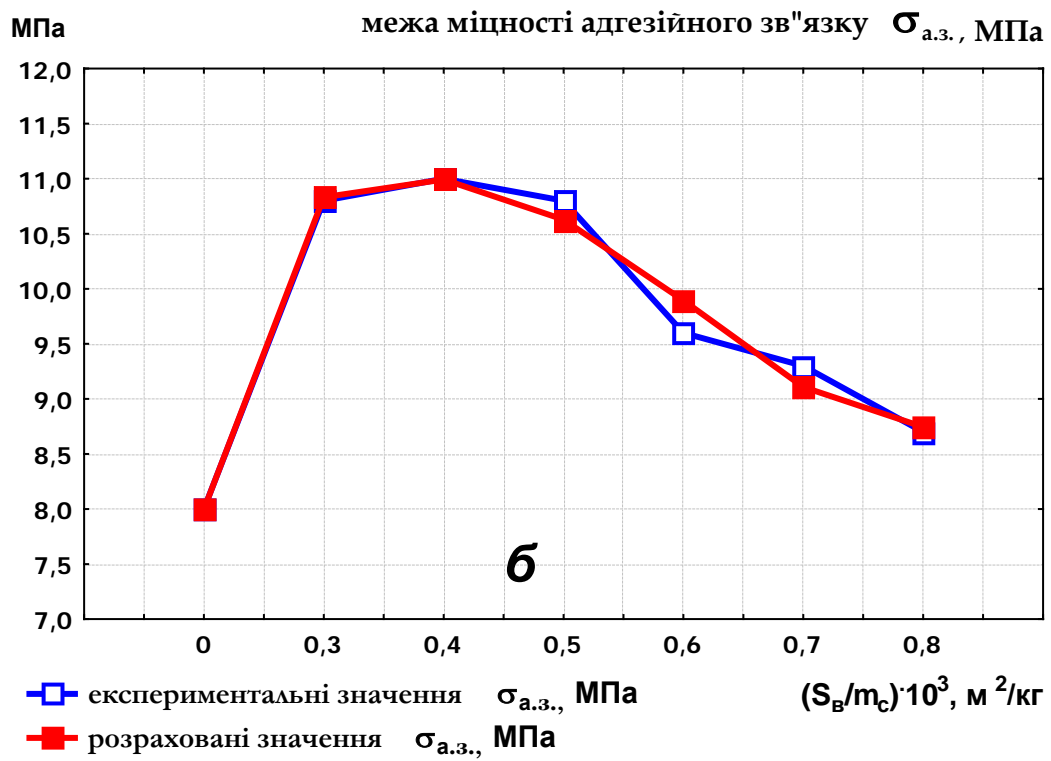
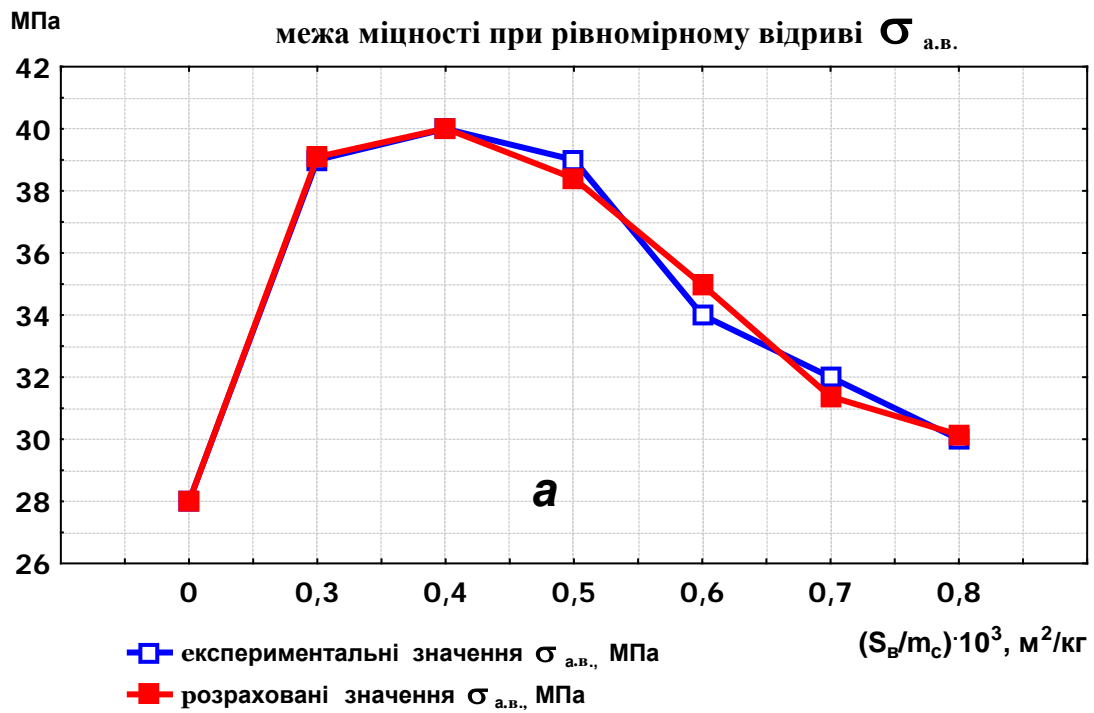


Рис. 5.2, аркуш 1

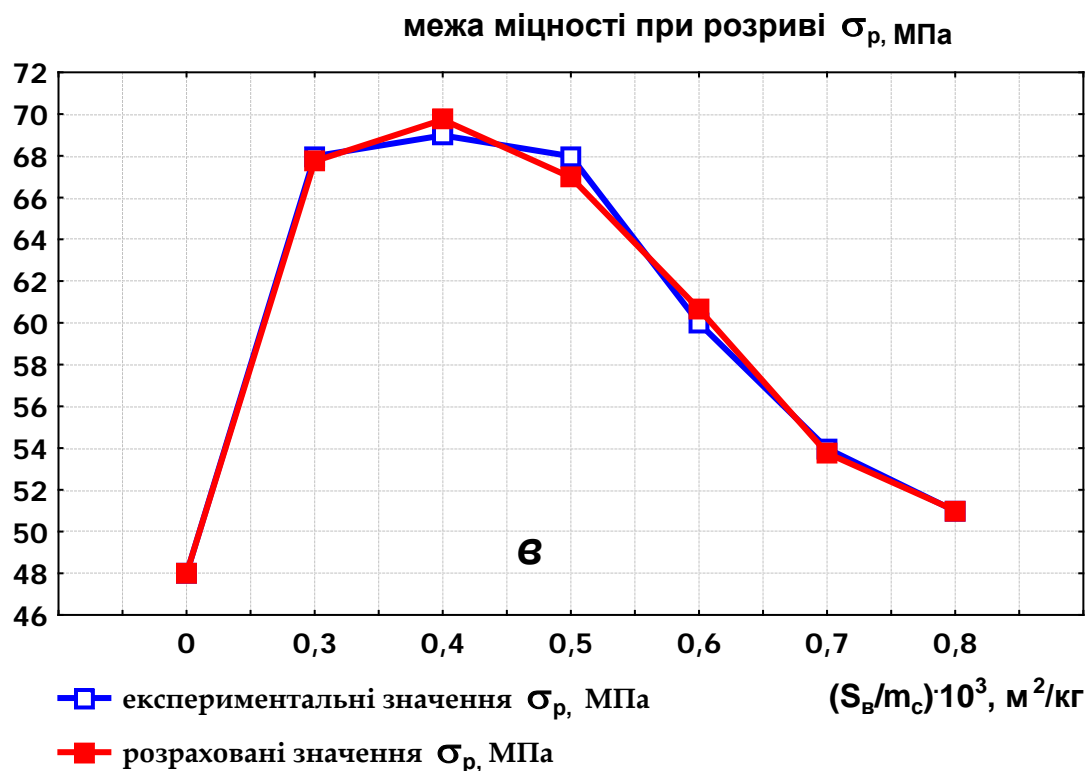


Рис. 5.2, аркуш 2. Залежність міцнісних властивостей затверділої ЕК у складі ЕД-20+ДЕТА від відношення $(S_b/m_c) \cdot 10^3 (\text{м}^2/\text{кг})$ при озвучуванні ЕД-20:
 $a - \sigma_{a.v.}$; $b - \sigma_{a.z.}$; $v - \sigma_p$;
 \square – експериментальні дані;
 \blacksquare – результати розрахунку за рівняннями (5.2 – 5.4)

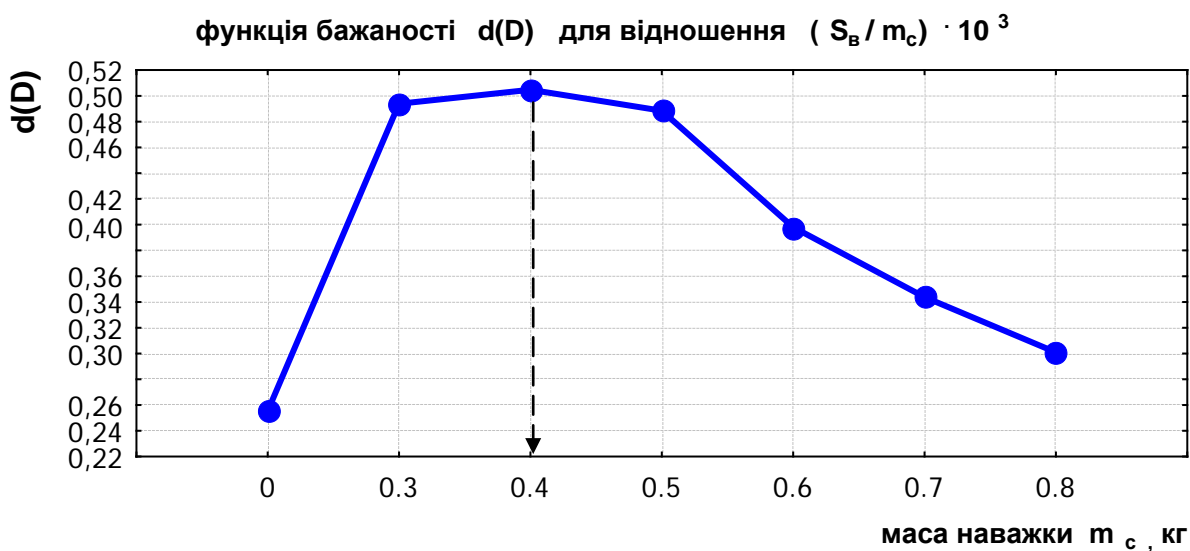


Рис. 5.3. Залежність функції бажаності $d(D)$ для відношення $(S_b/m_c) \cdot 10^3 (\text{м}^2/\text{кг})$ при озвучуванні ЕО марки ЕД-20

5.2.1.2. Оптимізація технологічних характеристик епоксидних олігомерів і зв'язуючих на їх основі

У таблиці 5.3 наведені зведені порівняльні результати вимірювань деяких технологічних характеристик вихідних ЕО та експлуатаційних характеристик затверділих ЕК на основі ЕД-20+ДЕТА, а також композицій, отриманих за способом аналога [31], способом прототипу [44] і за досліджуваними технологічними режимами [150].

Таблиця 5.3. Вплив параметрів УЗ-обробки на технологічні і експлуатаційні властивості ЕО та ЕК у складі ЕД-20 + ДЕТА

Параметри УЗ-обробки					Властивості ЕО			
f , кГц	A , мкм	I , Вт/см ²	T , °С	τ , хв	η , Па·с	Θ_{min} , °	h_{max} , мм	T_c , °С
Вихідний олігомер ЕД-20								
—	—	—	—	—	0,78	30	0,90	104
Віброакустична обробка олігомера ЕД-20 за способом [31]								
29	8	3	100	40	0,86	21	1,40	114
Віброакустична обробка олігомера ЕД-20 за відомим способом [44]								
17-44	50-120	15-30	70-90	30-45	0,840	19-20	2,00	118
УЗ-обробка олігомера ЕД-20 за розробленою технологією								
16	10	4	50	25	0,83	18,6	2,40	118,5
16	30	10	80	35	0,83	18,8	2,50	119,0
18	10	4	50	25	0,83	18,5	2,40	118,5
18	30	10	80	35	0,83	18,9	2,48	118,5
20	20	7	65	30	0,83	18,4	2,35	120,0
20	30	10	80	35	0,82	19,0	2,35	118,5
22	10	4	50	25	0,83	18,5	2,25	118,8
22	30	10	70	35	0,83	18,8	2,10	118,0
24	20	7	60	30	0,83	18,5	2,10	119,0
24	30	10	80	35	0,83	19,0	2,15	118,0
Відхилення від оптимальних параметрів УЗ-обробки олігомера ЕД-20 за розробленою технологією								
8	3	2	40	10	0,83	24,0	1,40	110
8	10	5	100	60	0,84	23,0	1,45	112
10	50	20	100	15	0,86	22,0	1,50	113
10	30	15	120	20	0,85	21,5	1,60	114
13	20	2	40	20	0,85	23,5	1,75	112
30	20	4	100	40	0,89	23,0	1,80	114
44	40	15	120	40	0,91	23,5	1,80	113

При цьому для отримання достовірної картини щодо ефектів зміцнення та поліпшення експлуатаційних властивостей відтворювали експерименти за схемою усіх способів на ЕО марки ЕД-20, взятої з однієї партії. Параметри відтворення експериментів указані у верхній частині табл. 5.3.

З таблиці 5.3 видно, що відхилення від описаних ефективних режимів УЗ-обробки олігомера ЕД-20 призводить до погіршення технологічних і експлуатаційних характеристик ЕК.

Встановлено, що часова залежність крайового кута змочування Θ і змочувальної здатності $\sigma \cos \Theta$ для низьких УЗ-частот f , що досліджуються, і температур розігрівання (обробки) носить також екстремальний характер (див. рис. 5.4).

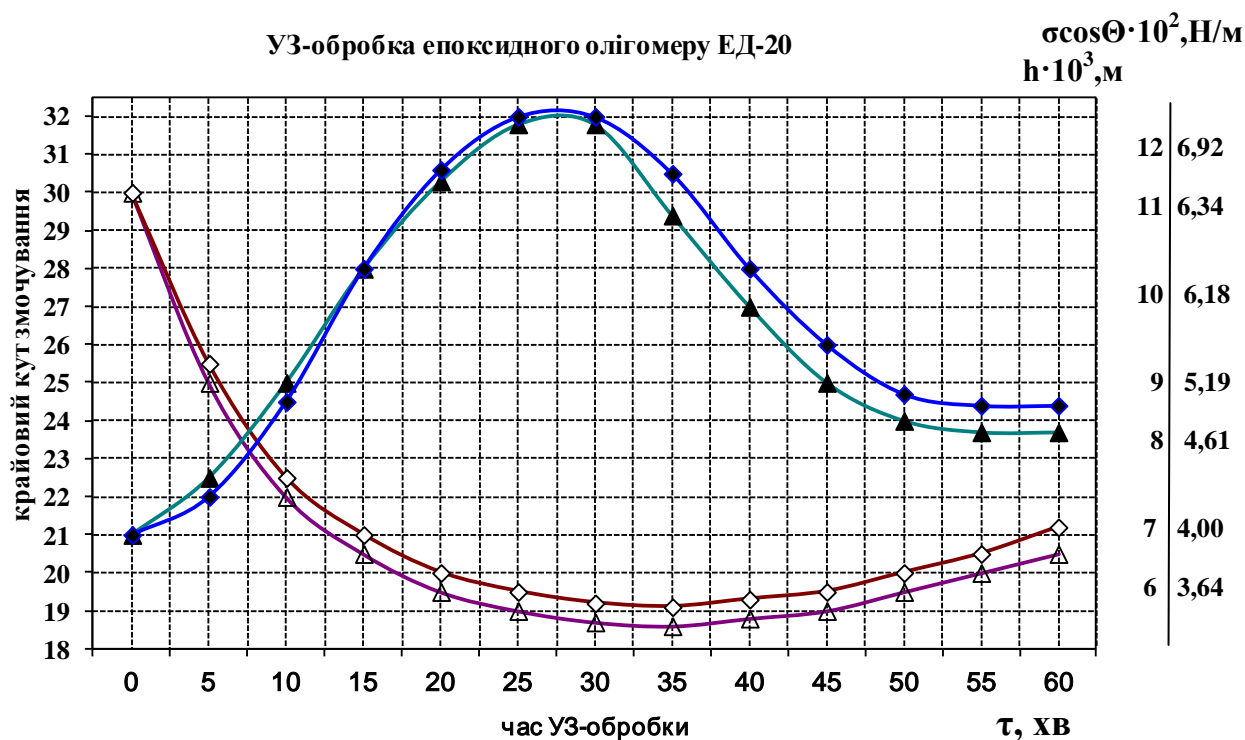


Рис. 5.4. Зміна крайового кута змочування Θ по скляній підкладці і змочувальної здатності $\sigma \cos \theta$ ЕО марки ЕД-20 при 20°C у залежності від часу озвучування τ у низькочастотному УЗ-діапазоні:

частота $f = 17$ кГц для Θ (Δ) і для $\sigma \cos \theta$ (\blacktriangle);

частота $f = 22$ кГц для Θ (\diamond) і для $\sigma \cos \theta$ (\blacklozenge);

h – висота підйому ЕО марки ЕД-20 по скляному капіляру

При зменшенні амплітуди коливань A (а отже, й інтенсивності I) крайовий кут змочування ЕО по скловолокну Θ дещо меншає, а величина змочувальної здатності $\sigma \cos \Theta$ збільшується.

Особливістю досліджених ефективних режимів УЗ-модифікації є й те, що після змішування компонентів композиції на основі ЕО (тобто без твердника) для покращення її гомогенізації суміш ЕК обробляють при тих же значеннях частоти, амплітуди, інтенсивності коливань і відношенні площі випромінювача поздовжніх УЗК до маси наважки епоксидної основи, але при температурі 20–25 °С і протягом декількох секунд (10–15 с), щоб не допустити початку процесу полімерізації.

Експериментально було встановлено, що якщо обробляти УЗ суміш олігомера ЕД-20 (як озвученої, так і неозвученої) і твердника ДЕТА при температурі, що перевищує 25 °С, а також впродовж часу, що перевищує 15 с, відбувається поступове неконтрольоване твердіння суміші із різким погіршенням кінцевих властивостей полімеру.

Зазначимо, що наведені у формулі винаходу відомого способу [44] параметри УЗ-обробки сприяють швидкому перемішуванню, а також рівномірному розподілу одного компоненту суміші в іншому.

Для визначення впливу параметрів УЗ-обробки на технологічні властивості ЕО марки ЕД-20 і експлуатаційні властивості затверділих ЕК на його основі були проведені експериментальні дослідження згідно з синтезованим *D*-оптимальним планом експерименту для кожної залежної змінної [97].

У зв'язку з великою кількістю факторів для полегшення розрахунків була вибрана структура моделі 1-го порядку для кожної змінної, яка має такий вигляд:

$$Y(X) = c_0 + c_1 \cdot X_1 + c_2 \cdot X_2 + c_3 \cdot X_3 + c_4 \cdot X_4 + c_5 \cdot X_5, \quad (5.5)$$

де X_i – вхідні параметри (фактори), що означають відповідно:

$f_{\text{УЗ}}$ – частота УЗК, кГц (X_1);

A – амплітуда УЗК, мкм (X_2);

I – інтенсивність УЗК, Вт/см² (X_3);

T – температура УЗ-обробки, °С (X_4);

τ – час УЗ-обробки, хв (X_5);

Y_i – вихідні параметри, що уособлюють такі технологічні і експлуатаційні властивості:

η – динамічна в'язкість, Па·с (Y_1);

Θ_{min} – мінімальне значення крайового кута змочування ЕО (або ЕК) матеріалу наповнювача (скляної підложки), ° (Y_2);

h_{max} – максимальна висота підйому ЕО (або ЕК) по скловолокнистому наповнювачу, мм (Y_3);

T_c – температура склування затверділого ЕП, °С (Y_4);

$c_0, c_1, c_2, \dots, c_5$ – константи рівняння (5.5), що підлягають визначенню.

Інтервали варіювання вхідних факторів УЗ-модифікації вибирали згідно із вимірювально-експлуатаційними можливостями УЗ-технологічного обладнання та попередніми результатами досліджень.

У таблиці 5.4 показано *D*-оптимальний план та результати експериментів у реальних координатах.

Таблиця 5.4. D-оптимальний план та дані експериментальних досліджень, отриманих в результаті реалізації УЗ-модифікації ЕО та ЕК на їх основі, в реальних координатах

f , кГц	A , мкм	I , ВТ/см ²	T , °C	τ , хв.	η , Па·с	Θ_{min} , °	h_{max} , мм	T_c , °C
X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
16	10	4	50	25	0,835	18,6	2,40	118,5
16	30	10	80	35	0,832	18,8	2,50	119,0
18	10	4	50	25	0,83	18,5	2,40	118,5
18	30	10	80	35	0,832	18,9	2,48	118,5
20	20	7	65	30	0,83	18,4	2,35	120,0
20	30	10	80	35	0,828	19	2,35	118,5
22	10	4	50	25	0,832	18,5	2,25	118,8
22	30	10	70	35	0,833	18,8	2,10	118,0
24	20	7	60	30	0,834	18,5	2,10	119,0
24	30	10	80	35	0,831	19	2,15	118,0

Отримані статистичним методом адекватні статистичні математичні моделі для кожної змінної при здійсненні фізичної модифікації ЕО і ЕК на їх основі мають такий вигляд:

$$Y_1(X) = -8,835116 - 0,000163322 \cdot X_1 + 0,140158 \cdot X_2 - 1,388366 \cdot X_3 - 0,000359 \cdot X_4 + 0,553614 \cdot X_5; \quad (5.6)$$

$$Y_2(X) = 3,62683 - 0,001 \cdot X_1 + 0,04375 \cdot X_2 - 1,4462 \cdot X_3 + 0,01399 \cdot X_4 + 0,78039 \cdot X_5; \quad (5.7)$$

$$Y_3(X) = -7,5833 - 0,0384 \cdot X_1 + 0,11818 \cdot X_2 - 1,4262 \cdot X_3 + 0,01713 \cdot X_4 + 0,57288 \cdot X_5; \quad (5.8)$$

$$Y_4(X) = 77,284 - 0,0035 \cdot X_1 - 0,5634 \cdot X_2 - 1,8848 \cdot X_3 + 0,04167 \cdot X_4 + 2,11015 \cdot X_5. \quad (5.9)$$

У табл. 5.5 представлено експериментальні і розраховані значення змінних після здійснення УЗ-модифікації ЕО та ЕК на їх основі.

Таблиця 5.5. Зведені експериментальні і розраховані значення змінних після здійснення УЗ-модифікації ЕО та ЕК на їх основі

Експериментальні значення				Розраховані значення			
η , Па·с	Θ_{min} , °	h_{max} , мм	T_c , °С	η , Па·с	Θ_{min} , °	h_{max} , мм	T_c , °С
X_1	X_2	X_3	X_4	X_1	X_2	X_3	X_4
0,835	18,6	2,40	118,5	0,832	18,47	2,45	118,5
0,832	18,8	2,50	119,0	0,831	18,89	2,50	119
0,83	18,5	2,40	118,5	0,832	18,47	2,38	118,5
0,832	18,9	2,48	118,5	0,830	18,89	2,43	118,5
0,83	18,4	2,35	120,0	0,831	18,67	2,32	120
0,828	19	2,35	118,5	0,830	18,88	2,35	118,5
0,832	18,5	2,25	118,8	0,831	18,46	2,22	118,8
0,833	18,8	2,10	118,0	0,833	18,74	2,10	118
0,834	18,5	2,10	119,0	0,832	18,60	2,08	119
0,831	19	2,15	118,0	0,829	18,88	2,19	118
Розрахований критерій Фішера F_T				10,025	8,0214	5,889	9,8501
Адекватність (так/ні)				Так	Так	Так	Так

Значення вихідних функцій (відгуків) при здійсненні пошуку компромісної точки після здійснення УЗ-модифікації ЕО та ЕК на їх основі становлять:

Відгук	Найкраще значення	Найгірше значення
Y_1	0,84	0,82
Y_2	19	18
Y_3	2,7	2
Y_4	122	177.

Слід зауважити, що значення параметрів оптимізації в точці оптимуму не завжди входить в той круг, що був окреслений на початку оптимізації. Це пояснюється тим, що при розрахунках ми маємо справу з функцією, що описує експериментальні дані не абсолютно точно, а з деякою похибкою.

Точка оптимуму, отримана для функції бажаності $d(D) = 0,99997$ при кількості обчислень її значень, що становить 21120, досягається за таких значень вхідних факторів: $X_1 = 16$ (кГц); $X_2 = 10$ (мкм); $X_3 = 4$ (Вт/см²); $X_4 = 80$ (°С); $X_5 = 35$ (хв).

Значення вихідних функцій технологічних (Y_1 – Y_3) показників ЕО і ЕК та експлуатаційних (Y_4) показників ЕП на їх основі у знайдений точці оптимуму становить: $Y_1 = 0,8427$ (Па·с); $Y_2 = 19,25$ (°); $Y_3 = 3,024$ (мм); $Y_4 = 121,24$ (°С).

Таким чином, фізична модифікація епоксидно-амінної композиції ЕД-20+ДЕТА за рахунок застосування ефективних режимів УЗ-обробки дозволяє вирішити технічну задачу одержання модифікованої ЕК, що використовується як для просочування тканих волокнистих композитів, так і для формування ЕП, що володіє високими технологічними й експлуатаційними характеристиками.

Побічним позитивним результатом УЗ-обробки епоксидно-діанового олігомера є зменшення часу твердіння композицій на його основі у 2–3 рази в порівнянні з традиційною технологією. Це дозволяє оптимізувати технологічні параметри виготовлення виробів (попереднього сушіння просочених ЕК ВН у сушильно-полімерізаційній камері), а також підвищити продуктивність праці при їх формуванні.

Отже, можна стверджувати, що попередня УЗ-обробка ЕО за ефективних режимних параметрів поліпшує їх технологічні характеристики. Ефективними режимними параметрами озвучування досліджуваних ЕО і ЕЗ, що захищені патентом України на винахід [148], можуть вважатися наступні: частота $f=16\text{--}24$ кГц; амплітуда $A=10\text{--}30$ мкм; температура $T=0\text{--}80$ °С; час $\tau=25\text{--}35$ хв.

5.2.1.3. Вплив параметрів ультразвукової модифікації на структурні і експлуатаційні характеристики епоксидних олігомерів та полімерів

Досліджували структурні (динамічну в'язкість, оптичну щільність, щільність) та експлуатаційні (сорбційну ємність, температуру склування, водостійкість) властивості ЕО та ЕП на їх основі.

Температуру склування T_c визначали із застосуванням термомеханічного аналізу. Оптичну густину D^o озвученого при фіксованих температурах (50 °С, 70 °С, 100 °С) ЕО марки ЕД-20 вимірювали за допомогою методу світлорозсіяння. Після вакуумування й охолодження до кімнатної температури (20 °С) озвученого ЕО на спектрофотометрі СФ-26 визначали шукану оптичну густину ЕО при фіксованій довжині хвилі $\lambda_o = 540$ нм.

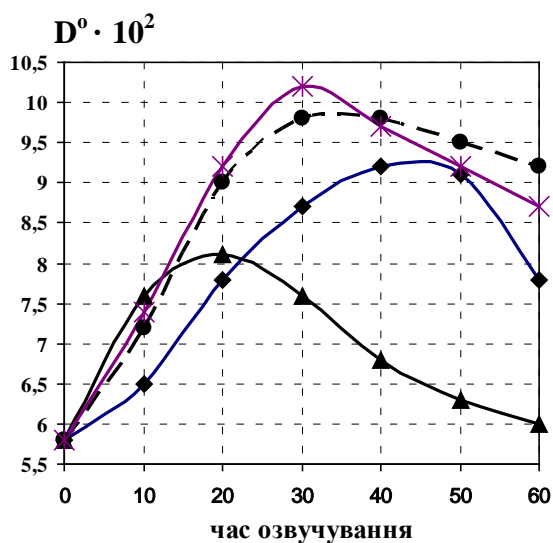
Динамічну в'язкість ЕО (ЕЗ) η визначали за допомогою реовіскозиметра Хеплера (РС 3915–73).

Щільність затверділих зразків ЕК ρ_n (ГОСТ 18329–73) визначали методом гідростатичного зважування затверділих зразків у дистильованій воді.

Сорбційну ємність S_n затверділих ЕП визначали за кількістю пари води, що сорбувалась полімером. Кінетика поглинання пари води визначалась по зміні маси полімеру, що підвішувався у вакуумі на пружинних вагах конструкції Мак-Бена. Чутливість ваг складала 0,15 мг/мм. За подовженням зразків сліdkували за допомогою катетометру КМ-6.

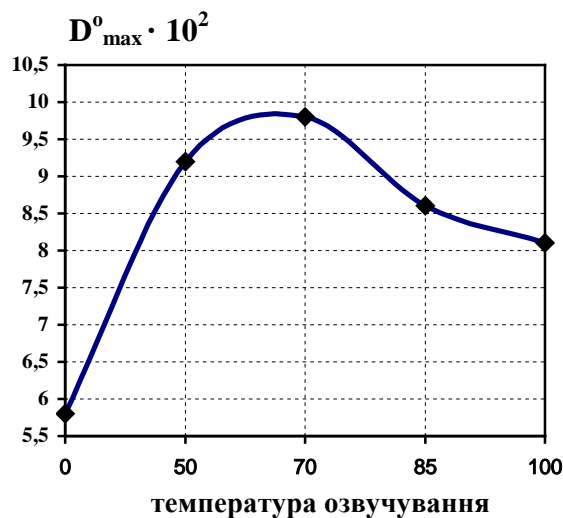
Для вибору ефективних параметрів УЗ-обробки проводили вибір відповідних значень частоти (амплітуди), температури озвучування як за атмосферного тиску, так і за надлишкового тиску. За розробленим підходом ефективну температуру озвучування T ЕО та їх сумішей з іншими компонентами смоляної частини оцінювали, зокрема, по максимальному інтервалу зміни оптичної густини D^o ЕО.

На рис. 5.5 показана зміна оптичної густини D^o (рис. 5.5, а), а також максимумів її значень D^o_{max} (рис. 5.5, б) для "чистого" ЕО марки ЕД-20 у залежності від часу озвучування τ при частотах озвучування $f=15$ кГц і 18 кГц при фіксованих значеннях температури озвучування $T=50$ °С, 70 °С і 100 °С.



—◆— 15 кГц, 50 °С -●- 15 кГц, 70°С
 —▲— 15 кГц, 100°С —*— 18 кГц, 70°С

а



—◆— 15 кГц

б

Рис. 5.5. Зміна оптичної густини D^0 (а) і максимумів оптичної щільності D^0_{max} (б) ЕО марки ЕД-20 у залежності від часу озвучування τ при частотах озвучування $f = 15$ кГц і 18 кГц при температурі озвучування $T = 50$ °С, 70 °С і 100 °С за нормального тиску

З рис. 5.5, а видно, що із зниженням температури озвучування T час озвучування τ , при якому досягається максимум, збільшується, і навпаки. В інтервалі температур озвучування від 50 °С до 75 °С (ефективний інтервал значень T) і при часі озвучування від 25 хв до 35 хв відбувається максимальна зміна оптичної густини D^0 (див. рис. 5.5, б).

При подальшому підвищенні температури озвучування T значення оптичної густини D^0 меншає. Аналогічна залежність виявлена і для суміші смоляної частини ЕК (УП-640 + УП-599+ЕД-20).

На рис. 5.6 показана зміна динамічної в'язкості η «чистого» ЕО марки ЕД-20 в залежності від часу озвучування τ при частотах озвучування $f = 15$ кГц і 18 кГц при фіксованих значеннях температури озвучування $T = 50$ °С, 70 °С і 100 °С.

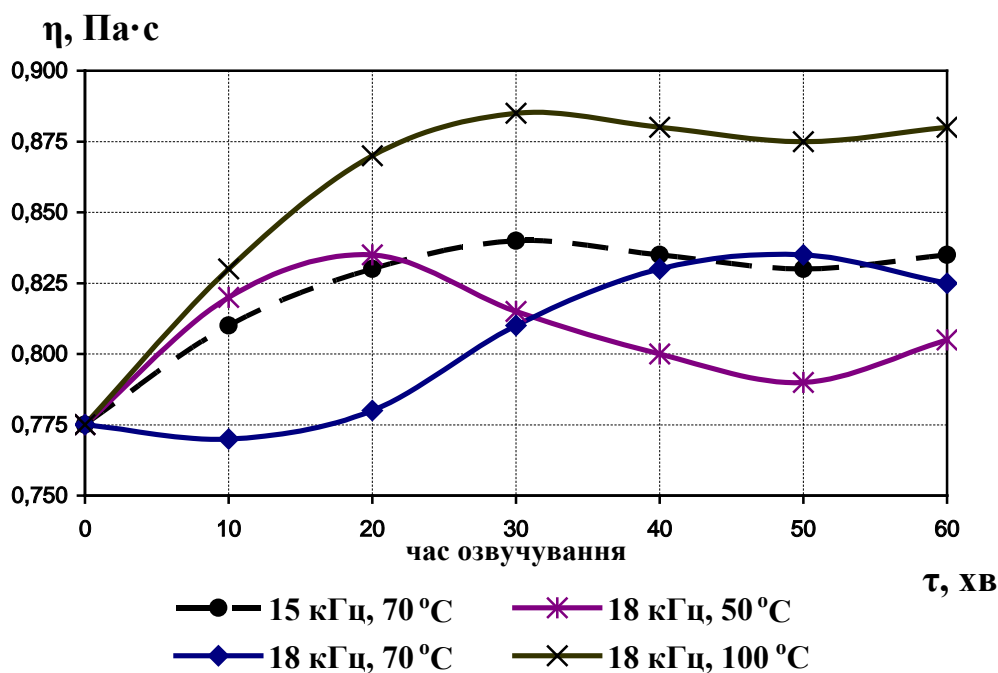


Рис. 5.6. Залежність динамічної в'язкості η ЕО марки ЕД-20 у залежності від часу УЗ-обробки τ на частоті $f=18$ кГц за нормального тиску

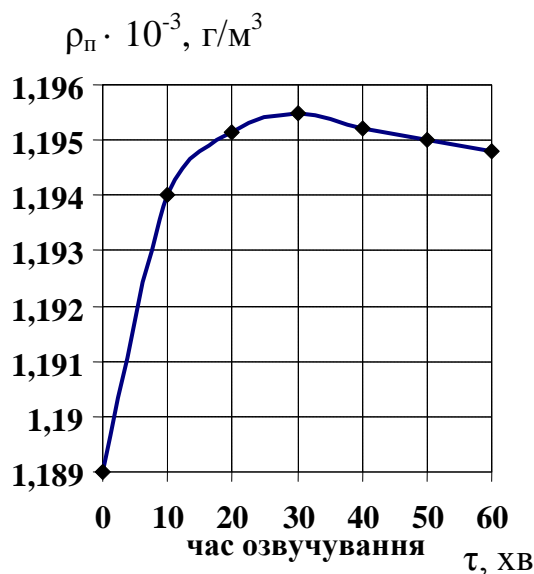
Зміна динамічної в'язкості η епоксидного олігомера ЕД-20 в залежності від часу озвучування τ при частотах озвучування $f = 15$ кГц і 18 кГц носить екстремальний характер, досягаючи свого максимуму в інтервалі 25–35 хв. З підвищенням температури озвучування T ЕО від 50 °С до 100 °С його в'язкість η зростає.

В'язкість η залежить також від частоти озвучування f . Так, зі збільшенням частоти озвучування f пік в'язкості зміщується вправо. При збільшенні амплітуди коливань концентратора проявляється тенденція до зменшення величини в'язкості за фіксованої температури T і частоти f .

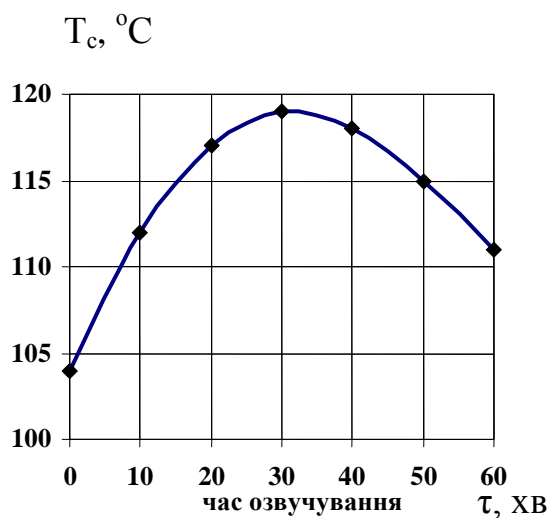
В екстремумі величина в'язкості η , виміряна за температури 50 °С і 70 °С, зростає в середньому на 10–15% у порівнянні з вихідним значенням.

Залежність щільності ρ_n затверділого сітчастого ЕП від часу озвучування τ (див. рис. 5.7, а) також носить екстремальний характер з максимумом в області 25–35 хв. Характерно, що температура склування T_c озвучених і затверділих ЕП також зростає (максимальне зростання на 15–17 °С), досягаючи максимуму в тому ж інтервалі часу озвучування (див. рис. 5.7, б).

Відомо, що глобулярна структура ЕП відображає флуктуації щільності упаковки і пов'язана з гетерогенністю процесу твердіння [25]. На початку процесу твердіння утворюються окремі просторово-зшиті частки (кластери), які безперешкодно зростають до взаємного зіткнення. У точці гелеутворення кластери з'єднуються між собою сіткою хімічних і фізичних зв'язків, після чого виникають стеричні утруднення для утворення просторової сітки.



a



б

Рис. 5.7. Залежність щільності ρ_n (*a*) і температури склування T_c (*б*) затверділого ЕП у складі ЕД-20+ДЕТА в залежності від часу УЗ-обробки τ на частоті 18 кГц за атмосферного тиску

На останній стадії твердіння зростає число хімічних зв'язків як усередині кластерів, так і поміж ними [10, 25]. Цей процес підсилюється тим, що УЗ-модифікація ЕО супроводжується підвищенням рухливості молекул полімерного середовища й інтенсифікацією структурних перетворень. Крім того, при лопанні кавітаційних пухирців в ЕО спостерігається різке підвищення температури й виникнення електричних розрядів.

Це приводить до активації ЕО за рахунок появи в них електричних зарядів, багатих на енергію дисоційованих та іонізованих молекул, а також атомів і вільних радикалів [18], тобто до інтенсифікації хімічної взаємодії ЕО з поверхнею армуючого наповнювача при їх суміщенні, відповідно до четвертого механізму взаємодії [10, 25] – див. підрозділ 4.1.3.

Крім того, при твердінні в ЕП, особливо при зовнішній УЗ-дії на ЕК, виникають області з щільнішою упаковкою, які можуть спостерігатися у вигляді глобул, і області з нерівноважною упаковкою і напруженими ланцюгами, що є міжглобулярним простором. Наявність глобулярної структури в значній мірі визначає механічні властивості і процес руйнування ЕП [25].

Таким чином, можна зробити висновок, що озвучування ЕО на ефективних параметрах приводить не тільки до підвищення щільності молекулярного упакування, але й до зростання ефективної гущини макромолекулярної сітки. Це може бути пов'язано зі зменшенням її «дефектності» за рахунок «поліпшення» структури початкового ЕО, що приводить до відповідного зміцнення затверділих полімерів.

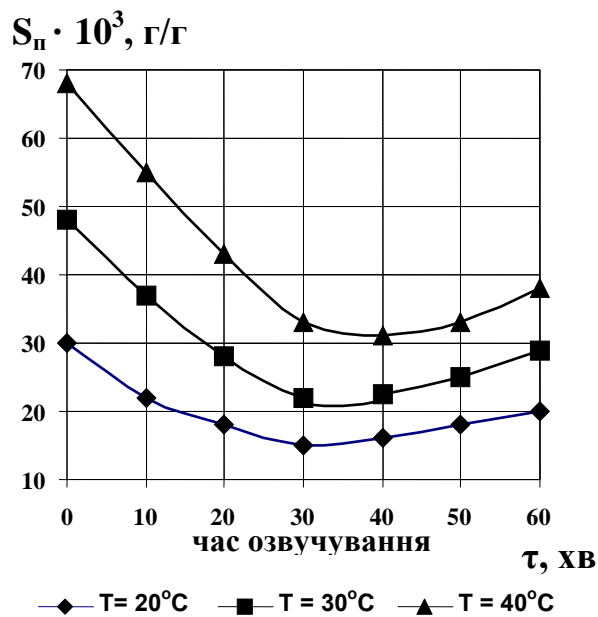
Подібна зміна щільності ρ_n характеризує зростання щільності молекулярного упакування склоподібного полімеру, сумарної енергії міжмолекулярної взаємодії, і тим самим когезійної міцності ЕЗ.

Такий же характер має залежність параметрів асоціатної структури початкових ЕО у залежності від часу озвучування τ [40]. Це дозволяє судити про реалізацію принципу структурної спадкоємності при фізичному модифікуванні ЕО і ЕК.

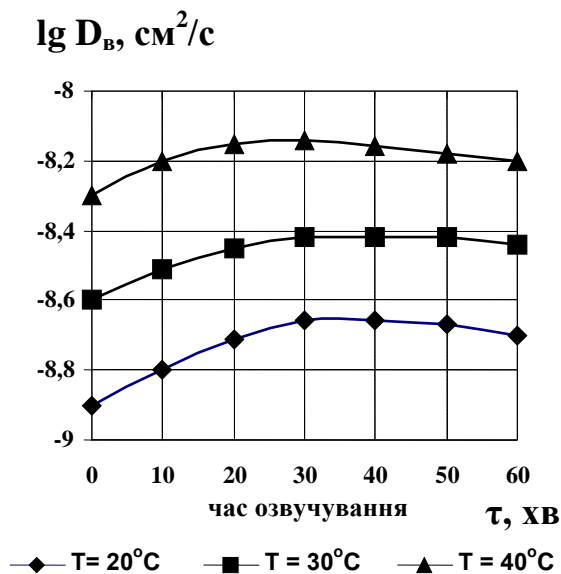
При цьому встановлено, що зміна асоціатної структури як флуктуаційних утворень з великим часом життєздатності має релаксаційну природу і підкоряється температурно-часовому суперпозиційному принципу, а час структурної релаксації досягає декількох десятків годин при нормальних умовах експозиції.

Ізотерми сорбції, з одного боку, несуть інформацію про структурно-морфологічні особливості сорбентів, а з іншої – про стан сорбата в матриці полімеру та про механізм їх взаємодії. При цьому структурна інформація закладена в абсолютному значенні сорбційної ємності S_{II} полімеру.

На рис. 5.8, *а* показана зміна сорбційної ємності S_{II} , а на рис. 5.8, *б* – коефіцієнта дифузії води D_e полімерної системи в залежності від часу озвучування τ «чистого» (ненаповненого) затверділого ЕП.



а



б

Рис. 5.8. Зміна сорбційної ємності S_{II} (*а*) і коефіцієнта дифузії води D_e (*б*) полімеру ЕД-20+ДЕТА в залежності від часу озвучування τ при температурі 20 °С, 30 °С і 40 °С на частоті 18 кГц за атмосферного тиску

Як видно з рис. 5.8, *а*, із збільшенням часу озвучування τ до 30 хв величина сорбційної ємності S_{II} меншає, а при подальшому озвучуванні знову зростає. Одночасно зі зменшенням сорбційної ємності S_{II} відбувається збільшення коефіцієнта дифузії води D_e (рис. 5.8, *б*).

Збільшення розмірів упорядкованих областей (асоціатів) у початковому ЕО в процесі УЗ обробки фіксується при хімічній зшивці, що приводить до зменшення міжглобулярного простору в полімері (тобто областей з нерівноважною упаковкою і напруженими ланцюгами), а також до збільшення числа активних центрів, виключених з процесу сорбції.

Міжглобулярна область внаслідок цього виявляється збіднілою активними центрами, внаслідок чого меншає сорбційна ємність S_{II} , а коефіцієнт дифузії D_e , навпаки, збільшується.

З підвищенням температури від 20 °С до 40 °С по мірі руйнування фізичної сітки водневих зв'язків сорбційна ємність S_{II} збільшується у порівнянні з початковим значенням приблизно у два рази, а коефіцієнт дифузії D_e меншає приблизно на 40% (див. рис. 5.8, *а*).

Цей факт свідчить про те, що озвучені за ефективних режимних параметрів ЕП мають також поліпшену водостійкість.

Експериментально був встановлений екстремальний характер зміни вищенаведених залежностей технологічних і експлуатаційних характеристик ЕК і ЕП від параметрів УЗ-обробки, зокрема, від амплітуди A , який можна пояснити таким чином.

При відхиленні амплітуди коливань від оптимального значення A_{opt} зміну цих характеристик можна пояснити тим, що зі збільшенням A_{opt} в ЕК (ЕЗ) різко посилюються кавітаційні явища [18–20].

При поширенні в ЕО (ЕЗ) УЗ хвилі великої інтенсивності під впливом кавітаційного поля каверн у місцях розрядження (негативний парціальний тиск) може виникнути розрив суцільності полімерного середовища з утворенням кавітаційних порожнин, що заповнюються парами навколишнього полімерного середовища.

Виникаючий в об'ємі розрядження газовий пухирець досить швидко закривається під впливом наступаючого періоду стиснення з утворенням ударних хвиль (локальний тиск при лопанні кавітаційних каверн може досягати значень 10–100 МПа), що супроводжується підвищенням рухливості молекул середовища й інтенсифікацією структурних перетворень.

У свою чергу, мала величина амплітуди A УКЗ недостатня для досягнення порога кавітації. Підвищення температури озвучування ЕО (ЕЗ) призводить внаслідок зменшення в'язкості середовища до збільшення інтенсивності удару хвиль.

Резюмуючи вищевикладене, можна стверджувати, що із зростанням амплітуди поздовжніх УЗК концентратора в ЕЗ відбуваються процеси, які сприяють виникненню (або збільшенню) числа повітряних включень, що призводить в кінцевому результаті до збільшення дефектності, а також до зниження міцності затверділих ЕП.

Таким чином, в результаті проведених експериментальних досліджень виявлено, що озвучування ЕО за ефективних параметрів УЗ-модифікації приводить не тільки до підвищення щільності молекулярного упакування, але й до зростання ефективної гущини макромолекулярної сітки.

Адже із збільшенням ступеня зшивання відбувається зростання числа вузлів просторової макромолекулярної сітки, що підсилюють обмеження вільного обертання сегментів ланцюга.

Це може бути пов'язано із зменшенням «дефектності» макромолекулярної сітки за рахунок «поліпшення» структури початкового ЕО, що приводить до відповідного зміцнення полімерів [10, 44, 148–149], а також до підвищення жорсткості і температури склування ЕП.

5.2.2. Застосування ультразвукової модифікації епоксидних композицій за надлишкового тиску

Досліджували вплив варіювання параметрів УЗ-обробки ЕК за надлишкового тиску на фізико-механічні та експлуатаційні властивості ЕП, що термоусаджуються (границя міцності і деформація при розриві, температура склування). Ці муфти використовуються для ремонту ПЕТП.

Досліджувану ненаповнену ЕК вибирали на основі олігомерів ЕД-20 і УП-640, еластичної компоненти УП-599, суміші ізо-МТГФА (ТУ 38.103149-85) із прискорювачем УП-606/2, узяті в певному стехіометричному відношенні [152–153].

Особливістю розроблених режимів УЗ-обробки ЕК у присутності надлишкового тиску є те, що смоляну частину ЕК до її твердіння піддають одночасному об'ємному впливу низькочастотних і середньочастотних УЗК при температурі 60–80 °С і постійному статичному тиску 0,4–0,5 МПа протягом 15–20 хв.

Додаткові дослідження з впливу режиму твердіння на фізико-механічні характеристики після УЗ-обробки показали, що для таких ЕК, на відміну традиційного режиму (70 °С/8 год. + 100 °С/4 год. + 120 °С/2 год), цілком прийнятним є прискорений режим твердіння, як-от 120 °С/4 год.

Крім того, встановлено, що спільне проведення УЗ-обробки за надлишкового тиску дозволяє зменшити й цей час, а саме проводити твердіння ЕК за прискореним режимом: 120 °С/3,5 год.

У таблиці 5.6 показаний вплив варіювання параметрів УЗ-обробки і надлишкового тиску на механічні та експлуатаційні властивості ЕП, одержаних за проведеними дослідженнями, у порівнянні з відомою технологією УЗ-обробки [89]. Значення цих характеристик отримано для відношення жорсткої компоненти до еластичної, що склало 3:2 (мас.ч.).

Таблиця 5.6. Вплив варіювання параметрів УЗ-обробки і надлишкового тиску на механічні та експлуатаційні властивості ЕП у порівнянні з відомою технологією [89]*

№ прик ладу	параметри обробки									властивості (середні значення)		
	низькочастотна УЗ-обробка			середньочастотна УЗ-обробка			спільні параметри низькочастотної та середньочастотної УЗ-обробки					
	f , кГц	A , мкм	I , Вт/см ²	f , МГц	A , Мкм	I , Вт/см ²	T , °С	τ , хв	P_o , МПа	σ_P , МПа	ε_P , %	T_c , °С
Вихідна ЕК за відомою технологією [89]												
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	55	8	45
Базова ЕК без УЗ-обробки												
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	59	11,5	75
Базова ЕК за проведеними дослідженнями по прикладах УЗ-обробки												
1	15	5	8	—	—	—	65	20	—	69	7,7	81
2	16	4	4	—	—	—	75	20	—	70	7,8	82
3	16	3	7	—	—	—	60	20	—	68	7,8	80
4	17	5	8	—	—	—	80	17	—	70	7,9	81
5	18	3	6	—	—	—	70	20	—	69	7,8	81
6	15	3	4	—	—	—	80	20	0,4	75	7,5	83
7	18	6	8	—	—	—	60	15	0,5	76	7,5	83
8	—	—	—	1,0	0,1	20	60	15	—	61	8,5	76
9	—	—	—	1,2	0,2	30	65	17	—	60	8,7	76
10	—	—	—	1,3	0,15	25	75	20	—	61	8,6	76
11	—	—	—	1,5	0,1	30	80	18	—	60	8,5	77
12	—	—	—	1,0	0,2	25	80	15	0,4	61	8,6	77
13	—	—	—	1,3	0,15	30	70	18	0,45	61,5	8,7	77
14	—	—	—	1,5	0,1	20	60	20	0,5	62	8,4	78
15	15	5	6	1,2	0,2	30	70	20	0,5	84	7,0	87
16	16	6	8	1,3	0,1	20	80	15	0,45	82	7,1	87
17	17	5	7	1,4	0,1	20	60	17	0,4	82	7,1	88
18	18	5	6	1,2	0,2	30	70	15	0,5	81	7,2	88

* Примітка: режим твердіння ЕК після УЗ-обробки становив 120 °С/3,5 год.

На рис. 5.9 показано середні значення внеску варіантів I–VII УЗ-обробки рідких ЕК у низькочастотному на середньочастотному діапазонах за атмосферного та надлишкового тиску у підвищення міцнісних та експлуатаційних характеристик гранично затверділих ЕП.

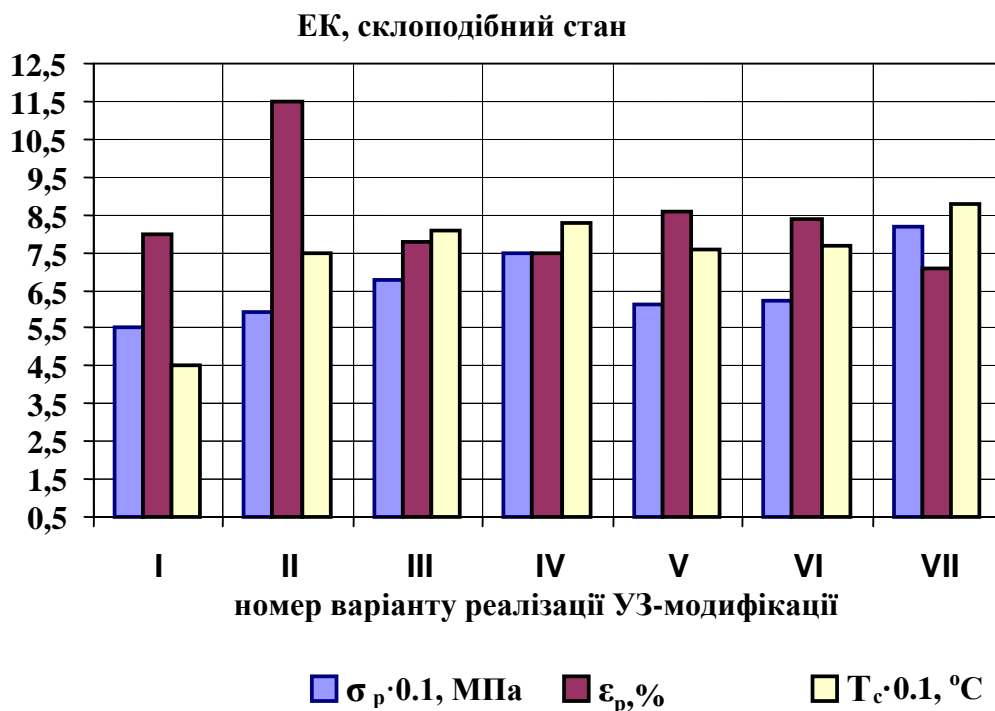


Рис. 5.9. Середні значення внеску за варіантами (I–VII) УЗ-обробки рідких ЕК у низькочастотному на середньочастотному діапазонах за атмосферного та надлишкового тиску у підвищення міцнісних та експлуатаційних характеристик ЕП, що термоусаджуються:

I – вихідна ЕК за способом [89];

II – базова ЕК, що одержана за допомогою хімічної модифікації, без УЗ-обробки;

III – базова ЕК, оброблена низькочастотним УЗ за атмосферного тиску;

IV – базова ЕК, оброблена низькочастотним УЗ за надлишкового тиску;

V – базова ЕК, оброблена середньочастотним УЗ за атмосферного тиску;

VI – базова ЕК, оброблена середньочастотним УЗ за надлишкового тиску;

VII – базова ЕК, одночасно оброблена низькочастотним і середньочастотним УЗ за надлишкового тиску

Експериментально було встановлено, що зміна міцності ЕП, на базі яких формуються муфти, що термоусаджуються, у залежності від часу озвучування τ носить екстремальний характер із максимумом в інтервалі значень часу озвучування $\tau = 15 - 20$ хв при температурі T від 60°C до 80°C при надлишковому тиску $0,4 - 0,5$ МПа (див. табл. 5.6).

Найбільше зміцнення ЕП, що термоусаджуються, дає одночасне низькочастотне й середньочастотне озвучування в присутності надлишкового тиску (варіант VII УЗ-обробки). Перше здійснюється на частоті f від 15 кГц до

18 кГц при амплітуді озвучування A від 3 мкм до 6 мкм і інтенсивності I від 4 Вт/см² до 8 Вт/см², друге – при частоті від 1 МГц до 1,5 МГц, амплітуді від 0,1 мкм до 0,2 мкм і інтенсивності від 20 Вт/см² до 30 Вт/см².

Було досліджено, що відхилення від зазначених параметрів обробки (УЗ і надлишкового тиску) призводить до зниження міцності ЕП, які термоусаджуються, що можна пояснити за аналогією із УЗ-обробкою малов'язких середовищ у присутності надлишкового тиску.

Так, ефективність УЗ-кавітаційної модифікації рідких ЕК залежить від параметрів звукового поля, фізико-механічних властивостей озвучуваної рідини (ЕК) і надлишкового тиску в об'ємі рідини, як-от: від поверхневого натягу, густини рідини, частоти коливань f , коефіцієнту в'язкості, пружкості насиченої пари, амплітуди звукового тиску пари P_a , надлишкового статичного тиску P_o . [18–20].

Відомо, що величиною УЗ-кавітаційної модифікації ЕК можна управляти шляхом добору визначених співвідношень між звуковим P_a й статичним тиском P_o . Так, наприклад, експериментально встановлено [18–19], що під дією надлишкового статичного тиску P_o відбувається зсув у часі стадії лопання кавітаційного пухирця в рідині. При цьому істотно збільшується швидкість лопання і різко зростає інтенсивність утворення ударної хвилі.

При нормальному тиску розширення пухирця не закінчується в напівперіод негативного тиску звукової хвилі внаслідок інерції рідини, а наростаючий звуковий тиск перешкоджає процесу його розширення. У результаті початкова стадія стиснення запізнюється і лопання пухирця припадає на початок такого напівперіоду негативного звукового тиску, що призводить до послаблення ударної хвилі.

У свою чергу при надмірному підвищенні статичного тиску P_o , коли $P_o = P_a$, пухирець чинить складні негармонійні коливання, і кавітаційний вплив є незначним. Експериментально встановлено, що при даних параметрах УЗ-обробки суміші олігомерів, найбільший кавітаційний вплив має місце при $P_o = (0,35–0,5) P_a$.

У цьому випадку на кавітаційний пухирець у стадії лопання діє в одному напрямку статичний тиск P_o , поверхневий натяг і звуковий тиск P_a , близький до амплітудного значення. Кавітаційний пухирець стрімко лопається, і рівень ефективності УЗ-кавітаційної модифікації зростає. Тому поліпшуються експлуатаційні і технологічні властивості готових ЕП, одержаних на основі суміші ЕО, підданих УЗ-обробці при підвищеному статичному тиску (див. табл. 5.6 та рис. 5.9).

Експериментально встановлено, що при спільному озвучуванні на низьких (діапазон 15–18 кГц) і середніх (діапазон 1–1,5 МГц) УЗ-частотах, що відрізняються між собою більш ніж на два порядки, у розчинній ЕК (її смоляній частині) створюються сприятливі умови для взаємного впливу *УЗ-кавітації й інтенсивних акустичних потоків*.

Як виявлено експериментально, у зоні дії МСП низької УЗ-частоти утворюється область розвиненої кавітації. Проте в цій зоні швидкість

акустичних потоків у даному низькочастотному діапазоні (15 – 18 кГц) відносно невелика.

Одночасно в зоні сфокусованої дії п'єзокерамічного випромінювача на ЕК на середніх УЗ-частотах кавітаційний вплив є незначним, тому що розвиток кавітації відбувається за малий період коливань. Але при цьому швидкість акустичних потоків на декілька порядків вища в порівнянні з низькочастотним впливом.

Можна припустити, що одночасний вплив низьких і середніх УЗ-частот приводить до наступного. Під впливом акустичних потоків пульсуючі пухирці малих розмірів, що виникають у полі середньої частоти, переміщуються в зони розвиненої кавітації, що виникає в об'ємі при низькочастотному впливі, і резонансні розміри пухирців збільшуються.

У результаті такого комбінованого впливу пульсуючі пухирці одержують властивості кавітуючих пухирців з виділенням значної енергії. При цьому сумарна енергія, що виділяється в розчинну ЕК, збільшується. Застосування надлишкового тиску дозволяє інтенсифікувати цей процес, а також зменшити час озвучування.

Також установлено, що зміцнення одержуваної затверділої ЕК в результаті спільного різночастотного озвучування не підпорядковується принципу суперпозиції (варіант VII УЗ-обробки). Так, при впливі на розчинну ЕК тільки полем середньої УЗ-частоти з вищезазначеними параметрами, досягається зміцнення ЕП при розриві не більше, ніж на 1,0–1,5% (варіант V УЗ-обробки).

Застосування в цьому випадку надлишкового тиску приводить в остаточному підсумку тільки до 1,5–2%-зміцнення ЕП (варіант VI УЗ-обробки). Зміна технологічних характеристик (еластичності) при такому впливі теж несуттєва (див. табл. 5.6 та рис. 5.9).

При окремій низькочастотній УЗ-дії без надлишкового тиску досягається зміцнення ЕП при розриві не більш, ніж на 15–18% (варіант III УЗ-обробки). Застосування в цьому випадку надлишкового тиску приводить в остаточному підсумку до зміцнення ЕП на 20–23% (варіант IV УЗ-обробки).

Спільна УЗ-дія на розчинну ЕК у низькочастотному й середньочастотному діапазонах за надлишкового тиску (варіант VII УЗ-обробки) приводить в остаточному підсумку до зміцнення ЕП на 30–35% при відносному подовженні в межах до 7%, що є найбільш прийнятним режимом УЗ-модифікації ЕК при формування ЕП, що термоусаджуються.

Параметри режимів приготування ЕК для формування виробів, що термоусаджуються, визначаються експериментально для кожної комбінації інгредієнтів ЕК, що є, у свою чергу, взаємозалежними між собою. Установлено, що відхилення від цих оптимальних параметрів призводить до погіршення міцності і технологічних (еластичності) характеристик ЕП.

Так, при спільному озвучуванні на низьких (15 – 18 кГц) частотах і частотах, менших за нижню межу середньочастотного діапазону (800 кГц), міцність ЕП зменшується (в табл. 5.6 та на рис. 5.9 не показано). Це

відбувається, очевидно, внаслідок зменшення резонансних розмірів кавітаційних пухирців.

При спільному озвучуванні на частоті, більшої за верхню межу середньочастотного діапазону 1,5 мГц (у даному випадку 2 мГц), також спостерігається зменшення зміцнення в порівнянні зі зміцненням ЕП, що термоусаджуються, при ефективних параметрах озвучування.

Встановлено, що значення інтенсивності й амплітуди коливань при озвучуванні в середньочастотному діапазоні знаходяться у складній залежності від величини частоти.

Так, для значень інтенсивності, що перевищують 30 Вт/см², існує велика імовірність виникнення механодеструкції в ЕК. У той же час значення інтенсивності, менше за 20 Вт/см², є недостатнім для виникнення кавітаційного акустичного порога на цих частотах.

При відхиленні від зазначених меж середньочастотного озвучування на 10% спостерігалось відповідне погіршення міцності і експлуатаційних характеристик ЕП, що термоусаджуються. При подальшому відхиленні частоти це погіршення прогресувало в більшому ступені.

Для амплітуди A середньочастотного озвучування експериментально встановлювали *резонансні* значення при даних частотах. Встановлено, що зменшення амплітуди менше за 0,1 мкм, призводить до погіршення властивостей міцності ЕП, а збільшення амплітуди понад 0,2 мкм потребує різкого збільшення витрат енергії без істотного зміцнення ЕП, що термоусаджуються.

5.2.2.1. Прогнозування експлуатаційних властивостей ненаповнених епоксидних композицій, одержаних з використанням ультразвукової модифікації за варіації частот і тиску

Для визначення впливу параметрів УЗ-модифікації ЕК за атмосферного і надлишкового тиску на експлуатаційні властивості ненаповнених ЕП, що термоусаджуються, тобто ЕП, що не містять дисперсних волокнистих наповнювачів, були проведені експериментальні дослідження згідно із синтезованим D -оптимальним планом експерименту для кожної залежної змінної [151].

Склад досліджуваної ненаповненої ЕК описано у підрозділі 5.2.2.

У зв'язку з великою кількістю факторів для полегшення розрахунків при оптимізації параметрів УЗ-модифікації, що здійснюється в різночастотному УЗ-діапазоні за атмосферного і надлишкового тиску, доцільно використовувати D -оптимальний план для реалізації експерименту й структуру апроксимуючої моделі 1-го порядку для кожної змінної, яка має такий вигляд:

$$Y_i(X) = m_0 + m_1 \cdot X_1 + m_2 \cdot X_2 + m_3 \cdot X_3 + m_4 \cdot X_4 + m_5 \cdot X_5 + m_6 \cdot X_6, \quad (5.10)$$

де $X = X_i$ – вхідні параметри (фактори) УЗ-модифікації, що означають відповідно:

f – частоту УЗК, кГц (X_1);

A – амплітуду УЗК, мкм (X_2);

I – інтенсивність УЗК, Вт/см² (X_3);

T – температуру УЗ-обробки, °С (X_4);

τ – час УЗ-обробки, хв (X_5);

$P_o = P_{уз}$ – робочий тиск УЗ-обробки, МПа (X_6);

$Y_i(X) = Y_i$ – вихідні параметри (експлуатаційні показники), що означають відповідно:

σ_P – межу міцності ЕП при розриві, МПа (Y_1);

ε_P – деформацію ЕП при розриві, % (Y_2);

T_c – температуру склування ЕП, °С (Y_3);

$m_o, m_1, m_2, \dots, m_6$ – постійні коефіцієнти рівняння (5.10), що підлягають визначенню.

Інтервали варіювання факторів при оптимізації параметрів УЗ-модифікації в різночастотному УЗ-діапазоні за атмосферного і надлишкового тиску в процесі виготовлення ненаповнених ЕК, що приведені в таблиці 5.7, були вибрані згідно з наявними результатами експериментальних досліджень. Всі розрахунки для отримання математичних залежностей проводились за допомогою програмного продукту STAT-SENS [98].

Таблиця 5.7. Інтервали варіювання факторів при оптимізації параметрів УЗ-модифікації в різночастотному УЗ-діапазоні за атмосферного і надлишкового тиску в процесі виготовлення ненаповнених ЕК

Рівень варіювання фактору	Фактори:					
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
<i>низькочастотна УЗ-модифікація</i>						
Верхній	18	6	8	80	20	0,5
Нульовий	16,5	4,5	6	70	17,5	0,3
Нижній	15	3	4	60	15	0,1
<i>середньочастотна УЗ-модифікація</i>						
Верхній	1,5	0,2	30	80	20	0,5
Нульовий	1,25	0,15	25	70	17,5	0,3
Нижній	1,0	0,1	20	60	15	0,1

Для аналізу впливу варіювання параметрів УЗ-модифікації в різночастотному УЗ-діапазоні за атмосферного і надлишкового тиску в процесі виготовлення ненаповнених ЕК на експлуатаційні властивості затверділих ЕК були проведені експерименти згідно з синтезованим D -оптимальним планом (див. табл. 5.8–5.9).

Таблиця 5.8. D-оптимальний план здійснення УЗ-модифікації в різночастотному УЗ-діапазоні за атмосферного і надлишкового тиску в процесі виготовлення ненаповнених ЕП у нормованому вигляді

номер експерименту	параметри низькочастотної УЗ-модифікації ненаповнених ЕК			спільні параметри низькочастотної та середньочастотної УЗ-модифікації ненаповнених ЕК		
	f , кГц	A , мкм	I , Вт/см ²	T , °C	τ , хв	P_o , МПа
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
1	-0,333	-0,333	-1	0,5	1	-1
2	1	1	1	-1	-1	1
3	0,3333	0,3333	1	1	-0,2	-1
4	1	-1	0	0	1	-1
5	-0,333	-1	0,5	-1	1	-1
6	-1	-1	-1	1	1	0,5
7	-1	0,3333	1	-0,5	1	-1
8	1	1	-0,5	1	0,2	-0,5

Таблиця 5.9. Експериментальні дані здійснення УЗ-модифікації в різночастотному УЗ-діапазоні за атмосферного і надлишкового тиску в процесі виготовлення ненаповнених ЕК при низькочастотній обробці для D-оптимального плану в натуральних (реальних) координатах

номер експерименту	параметри низькочастотної УЗ-модифікації ненаповнених ЕК			спільні параметри низькочастотної і середньочастотної УЗ-модифікації ненаповнених ЕК			експлуатаційні властивості ненаповнених ЕП (середні значення)		
	f , кГц	A , мкм	I , Вт/см ²	T , °C	τ , хв	P_o , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	T_c , °C
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
1	16	4	4	75	20	0,1	70	7,8	82
2	18	6	8	60	15	0,5	76	7,5	83
3	17	5	8	80	17	0,1	70	7,9	81
4	18	3	6	70	20	0,1	69	7,8	81
5	16	3	7	60	20	0,1	68	7,8	80
6	15	3	4	80	20	0,4	75	7,5	83
7	15	5	8	65	20	0,1	69	7,7	81
8	18	6	5	80	19	0,3	70	7,6	82

Отримані статистичним методом [98] адекватні статистичні математичні моделі, що характеризують вплив варіювання параметрів УЗ-модифікації у *низькочастотному* УЗ-діапазоні за атмосферного і надлишкового тиску при виготовленні ненаповнених ЕК, який оцінювався по експлуатаційних характеристиках ЕП, що термоусаджуються, мають такий вигляд:

$$Y_1 = 0,32135 + 1,0906 \cdot X_1 + 1,4572 \cdot X_2 + 0,3679 \cdot X_3 + 0,1558 \cdot X_4 + 1,5291 \cdot X_5 + 24,662 \cdot X_6; \quad (5.11)$$

$$Y_2 = 0,411 + 0,156 \cdot X_1 + 0,1141 \cdot X_2 + 0,074 \cdot X_3 + 0,0147 \cdot X_4 + 0,1684 \cdot X_5 - 0,004 \cdot X_6; \quad (5.12)$$

$$Y_3 = 0,0994421 + 1,36982 \cdot X_1 + 1,8201 \cdot X_2 + 0,33342 \cdot X_3 + 0,1315 \cdot X_4 + 1,9797 \cdot X_5 + 14,183 \cdot X_6. \quad (5.13)$$

В процесі аналізу залежностей (5.11) – (5.13) знайшли, що табличне значення критерію Фішера F_T для рівня значимості $q = 0,1$ і чисел ступенів свободи $f_1 = 5$, $f_2 = 4$ дорівнює $F_T = 4,0506$, а розраховане значення критерію Фішера F_p для кожної моделі (5.11) – (5.13), що характеризує вплив варіювання параметрів УЗ-модифікації у *низькочастотному* УЗ-діапазоні за атмосферного і надлишкового тиску при виготовленні ненаповнених ЕК, приведено в таблиці 5.10.

Таблиця 5.10. Порівняння експериментальних і розрахованих значень виготовлення ненаповнених ЕК із застосуванням *низькочастотної* УЗ-обробки за атмосферного та надлишкового тиску

номер експерименту	експлуатаційні властивості ненаповнених ЕП					
	σ_p , МПа		ε_p , %		T_c , °C	
	експерим.	модельн.	експерим.	модельн.	експерим.	модельн.
1	70	69,48	7,8	7,71	82	81,40
2	76	75,93	7,5	7,48	83	82,92
3	70	69,69	7,9	7,85	81	80,64
4	69	70,16	7,8	7,98	81	82,33
5	68	66,79	7,8	7,60	80	78,61
6	75	75,11	7,5	7,51	83	83,12
7	69	69,76	7,7	7,82	81	81,87
8	70	70,04	7,6	7,52	82	82,63
Розрахований критерій Фішера F_p	—	5,21001	—	6,3252	—	4,7554
Адекватність моделі (так/ні)	—	так	—	так	—	так

У табл. 5.11 наведений *D*-оптимальний план здійснення УЗ-модифікації у середньочастотному (мегагерцовому) УЗ-діапазоні за атмосферного і надлишкового тиску в процесі виготовлення ненаповнених ЕК в нормованому вигляді (в кодованих координатах) і результати експерименту, а у табл. 5.12 – теж, але в натуральних (реальних) координатах.

Таблиця 5.11. D-оптимальний план здійснення УЗ-модифікації в середньочастотному УЗ-діапазоні за атмосферного і надлишкового тиску в процесі виготовлення ненаповнених ЕК у кодованих координатах

номер експерименту	параметри низькочастотної УЗ-модифікації			спільні параметри низькочастотної та середньочастотної УЗ-модифікації		
	f , МГц	A , мкм	I , Вт/см ²	$T_{УЗ}$, °С	τ , хв	P_o , МПа
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
1	1	-1	-1	-1	1	1
2	-1	-1	-1	-1	-1	-1
3	0,2	0	1	0	0,2	0,75
4	-0,2	1	1	-0,5	-0,2	-1
5	-1	1	0	1	-1	0,5
6	0,2	0	0	0,5	1	-1
7	1	-1	1	1	0,2	-1
8	1	1	-0,5	1	0,2	-0,5

Таблиця 5.12. Експериментальні дані здійснення УЗ-модифікації в середньочастотному УЗ-діапазоні за атмосферного і надлишкового тиску в процесі виготовлення ненаповнених ЕК при низькочастотній обробці для D-оптимального плану в реальних координатах

номер експерименту	параметри низькочастотної УЗ-модифікації			спільні параметри низькочастотної та середньочастотної УЗ-модифікації			експлуатаційні властивості ненаповнених ЕП (середні значення)		
	f , МГц	A , мкм	I , Вт/см ²	$T_{УЗ}$, °С	τ , хв	P_o , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	T_c , °С
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
1	1,5	0,1	20	60	20	0,5	62	8,4	78
2	1,0	0,1	20	60	15	0,1	61	8,5	76
3	1,3	0,15	30	70	18	0,45	61,5	8,7	77
4	1,2	0,2	30	65	17	0,1	60	8,7	76
5	1,0	0,2	25	80	15	0,4	61	8,6	77
6	1,3	0,15	25	75	20	0,1	61	8,6	76
7	1,5	0,1	30	80	18	0,1	60	8,5	77
8	1,5	0,2	22	80	18	0,3	61,5	8,6	78

Отримані статистичним методом [98] адекватні статистичні математичні моделі, що характеризують вплив варіювання параметрів УЗ-модифікації в середньочастотному УЗ-діапазоні за атмосферного і надлишкового тиску при виготовленні ненаповнених ЕК, який оцінювався по експлуатаційних характеристиках ЕП, що термоусаджуються, мають такий вигляд:

$$Y_1 = 0,09941 - 18,89 \cdot X_1 - 9,803 \cdot X_2 + 0,2673 \cdot X_3 + 0,3239 \cdot X_4 + 3,1073 \cdot X_5 + 6,4845 \cdot X_6; \quad (5.11')$$

$$Y_2 = 0,01241 - 2,744 \cdot X_1 - 0,262 \cdot X_2 + 0,0639 \cdot X_3 + 0,0413 \cdot X_4 + 0,4181 \cdot X_5 + 0,5356 \cdot X_6; \quad (5.12')$$

$$Y_3 = 1,255 - 13,9712 \cdot X_1 + 2,44143 \cdot X_2 + 0,24896 \cdot X_3 + 0,42281 \cdot X_4 + 3,17953 \cdot X_5 + 6,66732 \cdot X_6. \quad (5.13')$$

Знайшли, що табличне значення критерію Фішера F_T для рівня значимості $q = 0,1$ і чисел ступенів свободи $f_1 = 5, f_2 = 4$ дорівнює $F_T = 4,0506$, а розрахункове значення критерію Фішера F_p для кожної моделі при обробці ненаповнених ЕК у середньочастотному (мегагерцовому) УЗ-діапазоні приведено в таблиці 5.13.

Таблиця 5.13. Порівняння експериментальних та розрахованих значень виготовлення ЕП, що термоусаджуються, із застосуванням середньочастотної УЗ-обробки ненаповнених ЕК за атмосферного і надлишкового тиску

номер експерименту	експлуатаційні властивості ненаповнених ЕП					
	σ_p , МПа		ε_p , %		T_c , °C	
	експерим.	модельн.	експерим.	модельн.	експерим.	модельн.
1	62	60,84	8,4	8,24	78	76,55
2	61	52,16	8,5	7,31	76	64,98
3	61,5	63,50	8,7	8,96	77	79,50
4	60	57,90	8,7	8,41	76	73,39
5	61	60,94	8,6	8,59	77	76,92
6	61	67,73	8,6	9,50	76	84,39
7	60	61,18	8,5	8,65	77	78,47
8	61,5	62,00	8,6	8,52	78	77,99
Розрахований критерій Фішера F_p	—	6,95001	—	9,54	—	11,458
Адекватність моделі (так/ні)	—	так	—	так	—	так

З аналізу табл. 5.10 і 5.13 видно добрий збіг експериментальних та розрахованих (модельних) значень експлуатаційних властивостей затверділих ненаповнених ЕК, виготовлених з застосуванням УЗ-модифікації у різночастотному УЗ-діапазоні за атмосферного і надлишкового тиску.

Найкращі та найгірші значення вихідної змінної Y при проведенні багатокритеріальної оптимізації параметрів УЗ-модифікації в низькочастотному й середньочастотному УЗ-діапазоні за атмосферного і надлишкового тиску в процесі приготування ненаповнених ЕК із залученням функції бажаності Харінгтона становлять:

Відгук:	Найкраще значення:	Найгірше значення:
Y_1	75	60
Y_2	8	7,5
Y_3	80	85.

Точка оптимуму, отримана для функції бажаності $d(D) = 0,97643$ при кількості обчислень її значень, що становить 477303, досягається за таких значень вхідних факторів УЗ-модифікації:

$$X_1(f_{yz}) = 18 \text{ (кГц)/} 1,4 \text{ (МГц)}; X_2(A) = 6 \text{ (мкм)}; X_3(I) = 8 \text{ (Вт/см}^2\text{)};$$

$$X_4(T_c) = 80 \text{ (}^\circ\text{C)}; X_5(\tau) = 20 \text{ (хв)}; X_6(P_o) = 0,5 \text{ (МПа)}.$$

Значення вихідних експлуатаційних показників ненаповнених ЕП, виготовлених із застосуванням УЗ-модифікації, у знайдений точці оптимуму становлять: $Y_1(\sigma_p) = 86,69 \text{ (МПа)}; Y_2(\varepsilon_p) = 8,60 \text{ (\%)}; Y_3(T_c) = 85,45 \text{ (}^\circ\text{C)}.$

Отримані результати задовільно узгоджується з наявними експериментальними даними [154], згідно яких зміна міцності ЕП, на базі яких формуються муфти, що термоусаджуються, в залежності від часу озвучування (τ) носять екстремальний характер із максимумом в інтервалі значень часу озвучування $\tau = 15\text{--}20$ хв при температурі T_{yz} від 60°C до 80°C при надлишковому тиску $P_o = 0,4\text{--}0,5$ МПа.

Знайшли, що найбільше зміцнення ЕП, що термоусаджуються, виготовлених на базі ненаповнених ЕК, дає одночасне озвучування в низькочастотному й середньочастотному діапазонах у присутності надлишкового тиску.

Перше здійснюється на частоті f_{yz} від 15 кГц до 18 кГц при амплітуді озвучування A від 3 мкм до 6 мкм і інтенсивності I від 4 Вт/см² до 8 Вт/см², друге – при частоті від 1 МГц до 1,5 МГц, амплітуді від 0,1 мкм до 0,2 мкм і інтенсивності I від 20 Вт/см² до 30 Вт/см².

При цьому досліджено, що відхилення від зазначених параметрів УЗ-модифікації призводить до зниження міцності ЕП.

Крім того, додаткові дослідження з впливу режиму твердіння на фізико-механічні характеристики після УЗ-обробки смоляної частини ненаповненої ЕК показали, що для таких ЕК, на відміну традиційного режиму

$$(70^\circ\text{C}/8 \text{ год.} + 100^\circ\text{C}/4 \text{ год.} + 120^\circ\text{C}/2 \text{ год.}),$$

цілком прийнятним є прискорений режим твердіння, як-от $120^\circ\text{C}/4$ год.

Також встановлено, що спільне проведення УЗ-обробки за надлишкового тиску дозволяє зменшити і цей час, а саме проводити твердіння за прискореним режимом $120^\circ\text{C}/3,5$ год.

Перевагою застосування проведених досліджень є як скорочення часу на фізичну модифікацію ЕК при збільшенні міцності і температури склування, так

і збереження еластичності (деформації при розриві) ЕП, що термоусаджуються, у порівнянні з ЕП, одержаними за традиційними технологіями [89].

Це досягається як комбінацією (оптимізацією) вмісту інгредієнтів ЕК, так і УЗ-модифікацією за ефективних параметрів її окремих інгредієнтів при надлишковому тиску. У результаті цього усуваються, зокрема, обмеження щодо кліматичних зон і сезонів використання вищезазначених епоксидних муфт, що термоусаджуються, для їхнього цільового використання.

Ще одним позитивним моментом застосування УЗ-обробки смоляної частини ЕК у розчинному стані є зменшення часу твердіння термореактивного зв'язуючого у 2–3,5 рази при одночасному підвищенні експлуатаційних характеристик ЕП.

Це дозволяє оптимізувати технологічні параметри виготовлення цих виробів, зокрема, зменшити енерговитрати на процес твердіння (сушіння) та підвищити продуктивність праці [155–164], зокрема, при використанні муфто-клеєвих технологій ремонту ПЕТ.

Таким чином, проведені дослідження дають підставу стверджувати, що використання фізичної модифікації у вигляді об'ємного УЗ-впливу у різночастотному діапазоні за атмосферного і надлишкового тисків, поряд із хімічною модифікацією, відкриває нові можливості для спрямованого регулювання властивостей ненаповнених ЕК і ремонтних ЕКК, а також експлуатаційних характеристик затверділих ЕП, отримуваних на їх основі.

Знайдений експериментально-статистичним шляхом оптимум значень вихідних змінних, а також отримані математичні залежності вкупі з відповідними методиками [165] дозволяють прогнозувати параметри направленої здійснення фізико-хімічної модифікації ремонтних ЕКК і ЕК, призначених для приготування ЕП, що термоусаджуються, тобто оптимізувати розроблені технологічні режими на серійному обладнанні в промислових умовах, а також рекомендувати розроблену дослідну технологію фізичної модифікації ненаповнених ремонтних ЕКК і ЕК як надійний засіб спрямованого регулювання складу і кінцевих властивостей епоксидних полімерів на їх основі.

ТЕМА 6. ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДІВ І ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ, ОДЕРЖАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ МОДИФІКАЦІЇ

Як було описано у розділі 1, клейова технологія при ремонті ПЕТП займає одну з домінуючих позицій [21, 66]. Аналіз наведеної у розділі 1 інформації свідчить про можливість отримання позитивних результатів при кумулятивному здійсненні УЗ-модифікації рідких ЕК як у низькочастотному, так і у середньочастотному УЗ-діапазонах.

Крім того, було встановлено, що при здійсненні УЗ-обробки рідких середовищ з метою інтенсифікації відповідних процесів ефективним є використання надлишкового тиску [20]. Адже при цьому повинні зростати інтенсивність озвучування і скорочуватись час УЗ-обробки у порівнянні з обробкою рідких середовищ при нормальному тиску. Тому з цієї точки зору доцільним є визначення ефективних параметрів УЗ-обробки шляхом їх оптимізації для досліджуваних ЕК як за нормального, так і в присутності надлишкового тиску.

Основним питанням тут є встановлення сукупності ефективних (оптимальних) параметрів УЗ-обробки (зокрема, частоти, амплітуди, тиску й інтенсивності) з точки зору досягнення потрібних технологічних властивостей ЕК та експлуатаційних характеристик (міцність, деформація при розриві і температура склування) ЕП на їх основі [154].

6.1. Прогнозування експлуатаційних властивостей ремонтної епоксидної клейової композиції на основі пластифікатора ДЕГ-1, одержаної при застосуванні ультразвукової модифікації за нормального тиску

Останнім часом при використанні клейової технології для ремонту ПЕТП для виконання монтажних і ремонтних робіт для ПЕТП на її основі переважно застосування знаходять ЕК «холодного» твердіння, які традиційно затверджують амінами.

У розділі 1 було зазначено, що затверджені амінами ЕК мають суттєвий недолік, а саме крихкість. Тому з метою *зниження крихкості* затверділого клейового з'єднання в олігомер додатково вводять *пластифікатори* [21, 93], а також активні розріджувачі, що взаємодіють з амінними твердниками по реакційноздатних групах [22]. Адже це дозволяє регулювати частоту зшивок полімерної сітки і відповідно властивості затверділих полімерів та адгезивів на їх основі.

При цьому як епоксидно-діановий олігомер традиційно використовують ЕО марки ЕД-20 із молекулярною масою 400–450, як пластифікатор використовують аліфатичний ЕО марки ДЕГ-1, а як амінний твердник – діетилентриамін (ДЕТА). Надалі визначались оптимальні параметри УЗ-

модифікації ефективного складу вихідної ремонтної ЕКК, модифікованої пластифікатором ДЕГ-1.

При використанні УЗ-модифікації за нормального тиску при одержанні ремонтної ЕКК на базі пластифікатора ДЕГ-1 (в рамках пасивного експерименту) суміш ЕО марок ЕД-20 і ДЕГ-1 перед змішуванням з іншими компонентами ЕКК піддавали об'ємному впливу низькочастотних УЗК при частоті 15–20 кГц, амплітуді 4–10 мкм, інтенсивності 5–10 Вт/см², температурі 50–70 °С протягом 25–30 хв.

Ефективна маса наважки суміші ЕО марок ЕД-20 і ДЕГ-1, що оброблялась при зазначених параметрах УЗ-дії, складала 0,4–0,5 кг у відповідності з результатами, викладеними у підрозділі 5.2.1 [167].

У таблиці 6.1 наведені порівняльні результати пасивного експерименту стосовно характеристик міцності затверділої ЕКК, що містить ЕО марки ЕД-20, пластифікований ДЕГ-1, і затверділий за допомогою ДЕТА за “прискореним” режимом твердіння №2 при ефективному співвідношенні вищезазначених компонентів, одержаної без УЗ-обробки і з УЗ-обробкою в діапазоні досліджуваних параметрів фізичної модифікації.

Таблиця 6.1. Вплив параметрів УЗ-обробки на експлуатаційні властивості ремонтної ЕКК на основі пластифікатора у складі ЕД-20 + ДЕГ-1+ ДЕТА*

Параметри УЗ-обробки						Склад ЕКК, у % до кількості ЕД-20, мас.ч.			Властивості затверділих ЕКК				
№ пр..	f, кГц	A, мкм	I, Вт/см ²	T, °С	τ, хв	ЕД-20	ДЕГ-1	ДЕТА	σ _p , МПа	ε _p , %	T _c , °С	τ _c , МПа	σ _{а.в.} , МПа
Без УЗ-обробки суміші ЕО													
–						100	18	25	76,5	1,9	44	16,0	28,5
						100	20	24	80,0	2,0	72	18,0	30,0
						100	23	28	78,0	2,8	65	20,0	32,0
УЗ-обробка суміші ЕО за проведеними дослідженнями													
I	15	4	5	50	25	100	18	25	117	1,4	54	23	40
II	17	7	8	70	30	100	18	25	118	1,3	53	24	38
III	20	10	10	50	27	100	18	25	115	1,5	55	25	41
IV	15	8	7	60	30	100	18	25	116	1,3	54	22	38
V	18	9	8	55	25	100	18	25	115	1,4	52	23	39
VI	19	6	6	65	30	100	18	25	118	1,3	53	24	40
VII	18	0,5	6,5	55	26	100	20	24	117	1,4	54	25	39
VIII	16	0,5	7,5	65	28	100	20	24	116	1,4	53	25	40

* *Примітка:* 1) твердіння композиції проводилося за «прискореним» режимом №2:

22 ± 2°С/24 год. + 100°С/10 год.;

2) маса наважки суміші ЕО марок ЕД-20 +ДЕГ-1, що озвучувалась, складала 0,4–0,5 кг.

На рис. 6.1 показана порівняльна ефективність УЗ-обробки композиції ЕД-20 + ДЕГ-1+ДЕТА за прикладами I–VIII з точки зору зміни експлуатаційних властивостей затверділої ЕКК, одержаної за «прискореним» режимом твердіння №2 ($22 \pm 2^\circ\text{C}/24$ год. + $100^\circ\text{C}/10$ год.).

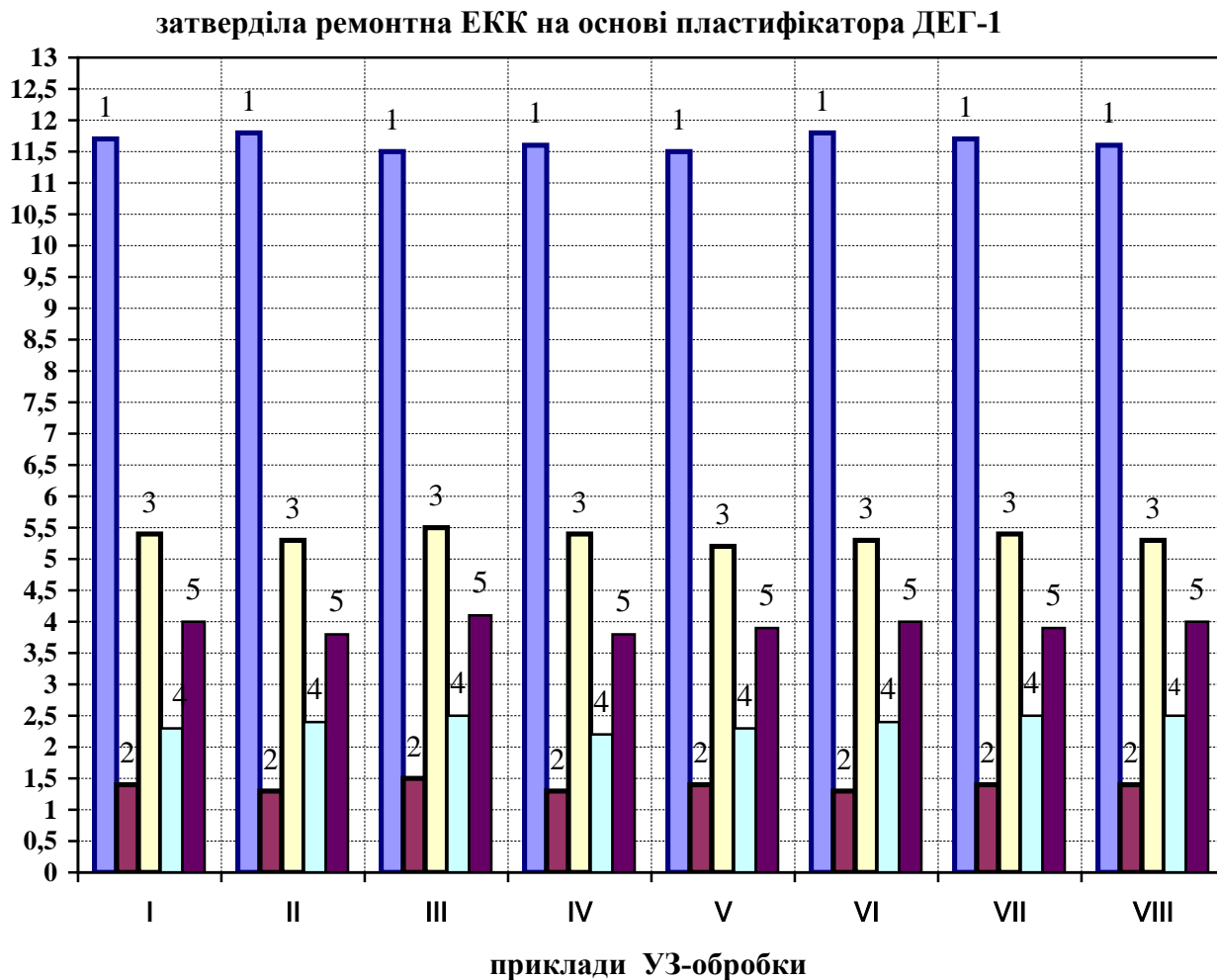


Рис. 6.1. Вплив параметрів УЗ-обробки за прикладами I–VIII (означеними у табл. 6.1) на експлуатаційні властивості затверділої ЕКК на основі композиції ЕД-20 + ДЕГ-1 +ДЕТА, одержаної за «прискореним» режимом твердіння №2:

1 – $\sigma_p \cdot 0,1$, (МПа); 2 – ε_p , (%); 3 – $T_c \cdot 0,1$, ($^\circ\text{C}$);

4 – $\tau_\theta \cdot 0,1$, (МПа); 5 – $\sigma_{a.\theta} \cdot 0,1$, (МПа)

Експериментально було встановлено, що зміна міцності адгезійного зв'язку ремонтної затверділої ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1 у залежності від часу озвучування τ при нормальному відриві $\sigma_{a.\theta}$ і зсуві τ_θ (позначено відповідно цифрами 4 і 5 на рис. 6.1) має екстремальний характер із максимумом в інтервалі значень часу озвучування $\tau = 25 - 30$ хв.

З табл.6.1 та рис.6.1 видно, що найбільше зміцнення дає озвучування за прикладами *I, III, VII*, тобто озвучування на частоті f від 15 кГц до 20 кГц, при амплітуді A від 4 мкм до 10 мкм і інтенсивності I від 5 Вт/см² до 10 Вт/см² при температурі T від 50 °С до 70 °С.

Експериментально було встановлено, що відхилення від описаних режимних параметрів УЗ-обробки суміші ЕО у складі ЕД-20+ДЕГ-1 призводить до погіршення реалізації фізико-механічних властивостей кінцевої ремонтної ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1.

Для моделювання впливу параметрів процесу УЗ-модифікації за нормального тиску на технологічні і експлуатаційні властивості ремонтних ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1 у складі середніх значень інгредієнтів ЕКК, а саме ЕД-20 (100 в.ч.) + ДЕГ-1 (18 в.ч.) + ДЕТА (25 в.ч.), були проведені дослідження згідно з синтезованим D -оптимальним планом експерименту для кожної залежної змінної [150].

У зв'язку з великою кількістю факторів для полегшення розрахунку була вибрана структура апроксимуючої моделі 1-го порядку для кожної змінної і D -оптимальний план для реалізації експерименту, що має такий вигляд:

$$Y(X) = a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_3 \cdot X_3 + a_4 \cdot X_4 + a_5 \cdot X_5, \quad (6.1)$$

де X_i – вхідні параметри (фактори), що означають відповідно:

f – частоту УЗК, кГц (X_1);

A – амплітуду УЗК, мкм (X_2);

I – інтенсивність УЗК, Вт/см² (X_3);

T – температуру УЗ-обробки, °С (X_4);

τ – час УЗ-обробки, хв (X_5);

Y_i – вихідні параметри (експлуатаційні властивості затверділої ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1, що означають відповідно:

σ_p – межу міцності при розриві затверділої ЕКК, МПа (Y_1);

ε_p – деформацію при розриві затверділої ЕКК, % (Y_2);

T_c – температуру склування затверділої ЕКК, °С (Y_3);

$\sigma_{a.з.}$ – межу адгезійної міцності (напруження руйнації) затверділої ЕКК при зсуві, МПа (Y_4);

$\sigma_{a.в.}$ – межу адгезійної міцності (напруження руйнації) затверділої ЕКК при рівномірному відриві, МПа (Y_5).

Інтервали варіювання вхідних факторів процесу УЗ-модифікації ремонтної ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1 вибирали згідно з вимірювально-експлуатаційними можливостями УЗ-технологічного обладнання та попередніми результатами досліджень [154, 189].

У таблиці 6.2 показано D -оптимальний план та результати експериментів УЗ-модифікації ремонтної ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1 в реальних координатах.

Таблиця 6.2. D-оптимальний план та дані експериментальних досліджень для процесу УЗ-модифікації за нормального тиску при одержанні ремонтної ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1 в реальних координатах

Номер варіанту	Параметри УЗ-модифікації					Властивості затверділих ЕКК				
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
	f , кГц	A , мкм	I , Вт/см ²	T , °С	τ , хв	σ_p , МПа	ε_p , %	T_c , °С	$\sigma_{a.з.}$, МПа	$\sigma_{a.в.}$, МПа
1	15	4	5	50	25	117	1,4	54	23	40
2	17	7	8	70	30	118	1,3	53	24	38
3	20	10	10	50	27	115	1,5	55	25	41
4	15	8	7	60	30	116	1,3	54	22	38
5	18	9	8	55	25	115	1,4	52	23	39
6	19	6	6	65	30	118	1,3	53	24	40
7	18	0,5	6,5	55	26	117	1,4	54	25	39
8	16	0,5	7,5	65	28	116	1,4	53	25	40

Методами математичної статистики були знайдені коефіцієнти моделі для кожної змінної для процесу УЗ-модифікації за нормального тиску при одержанні ремонтної ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1:

$$Y_1(X) = 0,241 + 2,577 \cdot X_1 - 1,524 \cdot X_2 + 0,37126 \cdot X_3 - 0,37 \cdot X_4 + 3,6338 \cdot X_5; \quad (6.1.1)$$

$$Y_2(X) = 0,2214 + 0,045 \cdot X_1 - 0,032 \cdot X_2 + 0,03796 \cdot X_3 - 0,01 \cdot X_4 + 0,0483 \cdot X_5; \quad (6.1.2)$$

$$Y_3(X) = 1,005 + 1,024 \cdot X_1 - 0,938 \cdot X_2 + 0,77058 \cdot X_3 - 0,41 \cdot X_4 + 2,1858 \cdot X_5; \quad (6.1.3)$$

$$Y_4(X) = 0,0335 + 0,728 \cdot X_1 - 0,798 \cdot X_2 + 0,81112 \cdot X_3 - 0,09 \cdot X_4 + 0,5681 \cdot X_5; \quad (6.1.4)$$

$$Y_5(X) = 0,009921 + 1,32 \cdot X_1 - 0,679 \cdot X_2 + 0,12978 \cdot X_3 - 0,3 \cdot X_4 + 1,357 \cdot X_5. \quad (6.1.5)$$

У таблиці 6.3 представлено експериментальні та розрахованні значення змінних для процесу УЗ-модифікації за нормального тиску при одержанні ремонтної ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1.

Таблиця 6.3. Зведені експериментальні та розраховані значення вихідних змінних для процесу УЗ-модифікації за нормального тиску при одержанні ремонтної ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1

Експериментальні значення					Розраховані значення				
σ_p , МПа	ε_p , %	T_c , °C	$\tau_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{\text{а.в.}}$, МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	T_c , °C	$\tau_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{\text{а.в.}}$, МПа
Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
117	1,4	54	23	40	107,01	1,25	49,48	21,62	36,71
118	1,3	53	24	38	119,57	1,32	53,71	24,21	38,51
115	1,5	55	25	41	119,87	1,57	57,20	25,67	42,60
116	1,3	54	22	38	116,17	1,30	54,07	22,02	38,05
115	1,4	52	23	39	106,41	1,27	48,11	21,81	36,17
118	1,3	53	24	40	127,33	1,43	57,21	25,28	43,07
117	1,4	54	25	39	116,99	1,40	53,97	25,11	41,02
116	1,4	53	25	40	116,21	1,36	54,00	24,99	40,99
Розрахований критерій Фішера F_p					4,9635	10,254	10,0023	7,0252	9,0021
Адекватність (Так/Ні)					Так	Так	Так	Так	Так

Значення вихідних функцій (відгуків) при здійсненні пошуку компромісної точки для процесу УЗ-модифікації за нормального тиску при одержанні ремонтної ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1 становили:

Відгук: Найкраще значення: Найгірше значення:

Y_1	120	110
Y_2	1,6	1,2
Y_3	60	50
Y_4	26	20
Y_5	45	35

Точка оптимуму для процесу УЗ-модифікації за нормального тиску при одержанні ремонтної ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1, знайдена для функції бажаності $d(D) = 0,99874$ при кількості обчислень 29415, досягається за таких значень вхідних факторів: $X_1 = 19$ (кГц); $X_2 = 7$ (мкм); $X_3 = 8$ (Вт/см²); $X_4 = 60$ (°C); $X_5 = 28$ (хв).

Значення вихідних функцій експлуатаційних показників (Y_1 – Y_5) затверділих ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1 у знайденій точці оптимуму:

$Y_1 = 118$ (МПа); $Y_2 = 1,35$ (%); $Y_3 = 82$ (°C); $Y_4 = 24,6$ (МПа); $Y_5 = 44$ (МПа).

6.2. Прогнозування експлуатаційних властивостей епоксидної клейової композиції, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, одержаної з використанням ультразвукової модифікації за нормального і надлишкового тисків

При виконанні ремонтних робіт ПЕТП, поряд із забезпеченням міцності клейового з'єднання, що утворюється, важливим є показник, що визначає швидкість набору працездатності ремонтного з'єднання (тобто час до початку

повноцінного функціонування клейового з'єднання, або час, за який досягається конструкційна міцність з'єднання, що склеюється), особливо в польових умовах [168]. Для цього до складу ЕКК вводять, наприклад, карбоксилвміщуючі каучуки.

У цьому підрозділі із застосуванням методів експериментально-статистичного моделювання аналізуються аспекти оптимізації складу (співвідношення складаючих інгредієнтів) та параметрів УЗ-модифікації за нормального і надлишкового тисків при одержанні ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками.

6.2.1. Оптимізація складу вихідної ремонтної епоксидної клейової композиції, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками

Технологія виготовлення цих ЕКК включає приготування і подальше змішування двох компонент (*I* і *II*), перший з яких (*I*) складається з епоксидно-діанового олігомера, пластифікатора, стабілізатора і розріджувача, а другий (*II*) – складається з твердника.

Задача досліджень полягала у встановленні ефективного співвідношення (інтервалу) компонент *I* і *II* з'єднання. Поставлена задача вирішувалася шляхом встановлення ефективних параметрів фізико-хімічної модифікації як окремих компонент, так і композиції загалом, в тому числі за рахунок досягнення високої міри реалізації технологічних і міцнісних властивостей ЕО в композиції, і базувалася на результатах експериментальних досліджень [66].

Приймаючи за основні показники величину міцності епоксидних клейових з'єднань при забезпеченні технологічності приготування ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, проводили оптимізацію складу компонент *I* і *II* ЕКК [170–172].

Для визначення впливу варіювання інгредієнтів при виготовленні ремонтних ЕКК на характеристики міцності затверділих ЕКК були проведені експериментальні дослідження і знайдені математичні залежності відповідно до результатів проведених експериментів.

На основі аналізу попередньої [66] інформації та проведених досліджень було встановлено, що залежність характеристик міцності затверділої ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, від варіювання складаючих її інгредієнтів носить нелінійний характер.

У зв'язку з цим при математичному моделюванні наявні експериментальні дані були апроксимовані неповною квадратичною моделлю для кожної змінної і обрано D-оптимальний план для реалізації експерименту:

$$Y_i^p(X) = a_0^p + a_1^p \cdot X_1 + a_2^p \cdot X_2 + a_3^p \cdot X_3 + a_4^p \cdot X_4 + a_5^p \cdot X_5 + a_6^p \cdot X_1 \cdot X_2 + \quad (6.2) \\ + a_7^p \cdot X_1 \cdot X_3 + a_8^p \cdot X_1 \cdot X_4 + a_9^p \cdot X_1 \cdot X_5 + a_{10}^p \cdot X_2 \cdot X_3 + a_{11}^p \cdot X_2 \cdot X_4 + \\ + a_{12}^p \cdot X_2 \cdot X_5 + a_{13}^p \cdot X_3 \cdot X_4 + a_{14}^p \cdot X_3 \cdot X_5 + a_{15}^p \cdot X_4 \cdot X_5,$$

де $Y_i^p(X)$ – відгук;

i – поточний індекс характеристики міцності затверділої ремонтної (верхній індекс «р») ЕКК, а саме:

$$Y_1 = Y_1^p(X) = \sigma_{a.з.}^p \text{ (МПа);}$$

$$Y_2 = Y_2^p(X) = \sigma_{a.б.}^p \text{ (МПа);}$$

X – змінна (фактор), що характеризує вміст поточного інгредієнта ЕКК (у в.ч.) по відношенню до 100 в.ч. ЕД-20.

Варіювалися наступні значення складових компонент I і II для ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками:

X_1 – СКН-10ктр (СКН-30ктрА); X_2 – УП-616 (ФГЕ);

X_3 – ЕТС-32; X_4 – УП-583Д; X_5 – ДЕТА (ТЕТА);

$a_o^p, a_1^p, a_2^p, \dots, a_{15}^p$ – постійні коефіцієнти рівняння (6.2), що підлягають визначенню.

Були апріорі вибрані наступні вихідні значення складових компонент I і II для ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками:

КОМПОНЕНТ I:

Епоксидний олігомер ЕД-20 (не варіювали)	100 мас.ч.
Пластифікатор - каучук СКН-10 ктр (або СКН-30 ктр А)	10–30 мас.ч.
Розріджувач - УП-616 (або ФГЕ)	2–10 мас.ч
Стабілізатор – Поліетилсилоксан ЕТС-32	0,1–0,5 мас.ч.

КОМПОНЕНТ II:

Твердник УП-583Д	20–30мас.ч.
Твердник ДЕТА (або ТЕТА)	2–10 мас.ч.

Детальне обґрунтування такого ефективного інтервалу співвідношень, включаючи аналіз результатів відомих робіт щодо ефективності використання для зниження робочої в'язкості композицій активних розріджувачів – таких, як крезилгліцидний ефір УП-616 (ТУ 2225-555-00203521-99) або фенілгліцидний ефір ФГЕ (МРТУ 6-05-1192-69), висвітлено в роботах [66, 179].

Отримані статистичним методом [98] адекватні статистичні математичні моделі, що характеризують вплив варіювання інгредієнтів складової двокомпонентної ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, на характеристики міцності затверділої ЕКК, мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} \sigma_{a.з.}^p = & -88,95 + 0,11833 \cdot X_1 + 7,43274 \cdot X_2 - 99,105 \cdot X_3 + \\ & + 6,37179 \cdot X_4 + 6,25828 \cdot X_5 + 0,003601 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,03283 \cdot X_1 \cdot X_3 + \\ & + 0,05384 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,0936 \cdot X_1 \cdot X_5 - 4,0947 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,5442 \cdot X_2 \cdot X_4 + \\ & + 0,90778 \cdot X_2 \cdot X_5 - 1,2032 \cdot X_3 \cdot X_4 + 14,8108 \cdot X_3 \cdot X_5 - 0,5595 \cdot X_4 \cdot X_5 \end{aligned} \quad ; \quad (6.2.1)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{a.6.}^p = & -47,795 - 2,4161 \cdot X_1 + 8,88416 \cdot X_2 + 52,8271 \cdot X_3 + \\ & + 4,6698 \cdot X_4 + 3,35465 \cdot X_5 + 0,29507 \cdot X_1 \cdot X_2 + 4,35398 \cdot X_1 \cdot X_3 + \\ & + 0,08688 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,3552 \cdot X_1 \cdot X_5 - 4,4378 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,6238 \cdot X_2 \cdot X_4 + \\ & + 0,22643 \cdot X_2 \cdot X_5 - 8,2327 \cdot X_3 \cdot X_4 + 8,79863 \cdot X_3 \cdot X_5 + 0,0053 \cdot X_4 \cdot X_5 \end{aligned} \quad (6.2.2)$$

Розрахункове значення критерію Фішера F_P для моделей (6.2.1) і (6.2.2) приведено в табл. 6.4.

Таблиця 6.4. Порівняння експериментальних та розрахованих (модельних) значень міцності $\sigma_{a.з.}^p$ та $\sigma_{a.6.}^p$ затверділої складової двокомпонентної ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками

Номер експерименту	Експериментальні значення		Модельні значення	
	$\sigma_{a.з.}^p$, МПа	$\sigma_{a.6.}^p$, МПа	$\sigma_{a.з.}^p$, МПа	$\sigma_{a.6.}^p$, МПа
I	25	31	24,81	30,67
II	24	30	22,64	29,84
III	24	33	25,40	32,17
IV	26	33	26,71	33,77
V	36	39	36,12	38,89
VI	25	33	24,65	32,64
VII	24	35	26,59	36,22
VIII	22	32	21,10	31,03
IX	29	36	29,04	36,03
X	32	38	32,97	38,09
XI	25	31	25,00	32,45
XII	25	31	25,19	31,25
XIII	28	35	28,92	36,08
XIV	25	30	26,00	31,10
XV	34	39	32,09	37,88
XVI	25	31	25,26	31,16
XVII	22	32	21,91	31,96
XVIII	31	38	29,41	37,17
XIX	34	40	32,93	39,63
XX	25	32	23,89	30,67
XXI	27	33	27,27	33,19
Розрахований критерій Фішера F_P			7,0021	11,3021
Адекватність (так/ні)			Так	Так

Знайдене табличне значення критерію Фішера F_T для рівня значимості $q = 0,1$ і чисел ступенів свободи $f_1 = 5$, $f_2 = 15$ дорівнює 2,273. Точка оптимуму, отримана для функції бажаності $d(D) = 0,99$, досягається за таких значень вхідних факторів по відношенню до 100 (мас.ч.) ЕД-20:

X_1 (СКН-10ктр/СКН-30ктрА) = 22 (мас.ч.);

X_2 (УП-616/ФГЕ) = 8 (мас.ч.); X_3 (ЕТС-32) = 0,12 (мас.ч.);

X_4 (УП-583Д) = 24 (мас.ч.); X_5 (ДЕТА/ТЕТА) = 6 (мас.ч.).

Значення вихідних експлуатаційних показників (Y_1, Y_2) затверділих ремонтних ЕКК у знайденій точці оптимуму становить $Y_1^p (\sigma_{a.3.}^p) = 36,5$ (МПа); $Y_2^p (\sigma_{a.6.}^p) = 39,26$ (МПа), що задовільно узгоджується з експериментальними даними.

Знайдений експериментально-статистичним шляхом оптимум значень вихідних змінних, а також отримані математичні залежності дозволяють прогнозувати параметри процесу фізико-хімічної модифікації при одержанні ЕКК, а також спрямовано регулювати їх склад і кінцеві експлуатаційні властивості. Результати експериментальних досліджень відносно впливу варіації величин складових компонент (інградієнтів) I і II на міцність кінцевої двокомпонентної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, за деякими прикладами (№№ I — XXI) здійснення хімічної модифікації приведені на рис. 6.2.



Рис. 6.2. Зміна експлуатаційних властивостей складової двокомпонентної ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, за деякими прикладами (№№ I — XXI) реалізації хімічної модифікації:

$1 - \sigma_{a.3.}$, МПа; $2 - \sigma_{a.6.}$, МПа

Експериментально було встановлено, що збільшення вмісту каучуку від 10 мас.ч. до 30 мас.ч. сприяє збільшенню адгезійної міцності. Однак одночасно було відмічено значне зростання в'язкості композиції (тобто відбувалося

погіршення технологічності композиції), що утруднює її застосування при температурі 22 ± 2 °С [66, 168 – 169].

У той же час спроба зниження в'язкості системи за рахунок збільшення вмісту розбавлювача (розріджувача) УП-616 (більше за 10 мас.ч.) призводить до зниження міцнісних характеристик (див. табл. 6.5).

*Таблиця 6.5. Вплив відхилення від оптимальних значень складових компонент I і II на міцність кінцевої ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками**

Складові компоненти I, мас.ч.			Складові компоненти II, мас.ч.		$\sigma_{a.з.}$, МПа	$\sigma_{a.в.}$, МПа
СКН-10ктр (СКН-30ктрА)	Стабілізатор УП-616 (ФГЕ)	Розріджувач ЕТС-32	УП-583Д	ДЕТА (ТЕТА)		
5	3	0,05	10	2	25	24
5	3	0,05	15	4	24	30
5	3	0,05	24	6	25	31
5	15	0,5	26	8	23	30
5	20	0,5	26	8	22	27
5	25	0,5	26	8	20	25
35	3	0,05	28	10	25	31
35	3	0,05	20	2	24	30
35	3	0,05	22	3	26	31
35	15	0,5	25	5	26	25
35	20	0,5	30	5	25	23
35	25	0,5	25	10	22	20

* *Примітка:* 1). міцнісні властивості ЕКК визначали через 24 години з моменту змішування компонент I і II (режим твердіння 22 ± 2 °С/24 год.);

2). процентний вміст складових компонент I і II (в мас.ч.) визначали по відношенню до 100%-вмісту олігомера ЕД-20 в композиції.

З табл. 6.5 видно, що відхилення від границь цих меж ефективних співвідношень призводить до зниження міцності ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками.

Для подальших досліджень ефективності УЗ-модифікації при приготуванні ремонтної ЕКК з урахуванням результатів експериментально-статистичного моделювання була вибрана наступна базова двокомпонентна рецептура ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, мас.ч. (див. табл. 6.6):

Таблиця 6.6. Співвідношення компонент I і II для ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, знайдене в результаті оптимізації її складу

<i>КОМПОНЕНТ I:</i>	<i>мас.ч.</i>
Олігомер ЕД-20 –	100,0
Пластифікатор – каучук СКН-10ктр (СКН-30ктрА) –	22,0
Розріджувач – УП-616 (ФГЕ) –	8,0
Стабілізатор – поліетилсилоксан ЕТС-32 –	0,12
<i>Ітого, КОМПОНЕНТ I, мас.ч.</i>	<i>130,12</i>
<i>КОМПОНЕНТ II:</i>	
Твердник УП-583Д –	24,0
Твердник ДЕТА (ТЕТА) –	6,0
<i>Ітого КОМПОНЕНТ II, мас.ч.</i>	<i>30,0</i>

Потрібно зазначити, що оптимальне співвідношення складових компонент I:II лежить в межах, вказаних вище, тобто як базову двокомпонентну ремонтну ЕКК, модифіковану карбоксилвміщуючими каучуками, можна вибирати будь-яку композицію із співвідношеннями вказаних вище параметрів.

Вагове і об'ємне співвідношення компонент I:II вибраної базової рецептури клею становило приблизно 4,1:1,0. Подальше вивчення впливу точності дозування показало, що коливання співвідношення в інтервалі від 3,0:1,0 до 4,0:1,0 і від 4,2:1,0 до 5,0:1,0 призводить до деякого зниження міцності кінцевих клейових з'єднань (в межах 15–20%), що узгоджується з [66].

6.2.2. Прогнозування експлуатаційних властивостей ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, одержаної з використанням ультразвукової модифікації за нормального і надлишкового тисків

Оптимізацію параметрів УЗ-модифікації при одержанні ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, в присутності надлишкового тиску, поряд з оптимізацією цих параметрів за нормального тиску, проводили у зв'язку з очікуванням того, що при застосуванні надлишкового тиску у порівнянні з нормальним тиском повинна зростати інтенсивність озвучування і скорочуватись час УЗ-обробки компонентів вихідної ЕКК. У свою чергу, це може спричинити підвищення продуктивності процесу приготування ЕКК з одночасним деяким поліпшенням експлуатаційних характеристик.

Для дослідження ефективності УЗ-модифікації при одержанні ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, в присутності як нормального, так і надлишкового тиску була вибрана базова двокомпонентна рецептура ЕКК, мас.ч., встановлена внаслідок оптимізації параметрів хімічної модифікації ЕКК [168, 190], склад якої наведено у табл. 6.6.

6.2.2.1. Прогнозування властивостей ремонтної епоксидної клейової композиції на основі карбоксилвміщуючих каучуків, одержаної з використанням ультразвукової модифікації за нормального тиску

Для визначення впливу параметрів УЗ-модифікації за нормального тиску на міцнісні властивості затверділої ремонтної ЕЕК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, були проведені експериментальні дослідження без застосування методів планування експерименту із-за великої кількості факторів та внаслідок обмеженої технологічної можливості проведення експерименту тільки в деяких точках плану.

В результаті аналізу ряду моделей, прийшли до висновку, що відповідно до розрахованих статистичних характеристик (SSE , SSR , $r_{x,y}$ і R^2) при оптимізації параметрів УЗ-модифікації в процесі виготовлення ремонтної ЕЕК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, доцільно використовувати структуру експоненціальної моделі для кожної змінної, яка має такий вигляд [152]:

$$\sigma_i^p(X) = e^{b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_4 \cdot X_4 + b_5 \cdot X_5 + b_0}, \quad (6.3)$$

де $X = X_i$ – вхідні параметри (фактори) УЗ-модифікації, що означають відповідно:

$f_{УЗ}$ – частота УЗК, кГц (X_1);

A – амплітуда УЗК, мкм (X_2);

I – інтенсивність УЗК, Вт/см² (X_3),

$T_{УЗ}$ – температура УЗ-обробки, °С (X_4);

τ – час УЗ-обробки, хв (X_5);

а i – поточний індекс характеристики міцності затверділої ремонтної (верхній індекс «р») ЕЕК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками:

$$\sigma_1^p(X) = Y_1^p = \sigma_{a.3}^p \text{ (МПа);}$$

$$\sigma_2^p(X) = Y_2^p = \sigma_{a.6}^p \text{ (МПа);}$$

b_0 , b_1 , b_2, \dots , b_6 – постійні коефіцієнти рівняння (6.3), що підлягають визначенню.

Результати експериментальних досліджень (дані пасивного експерименту) виготовлення ремонтної ЕЕК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, із застосуванням УЗ-модифікації [190] наведено у табл. 6.7.

Таблиця 6.7. Експериментальні дані виготовлення ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, без застосування та із застосуванням УЗ-модифікації за нормального і надлишкового тисків [190] *

Параметри УЗ-модифікації						Міцнісні властивості затверділих ремонтних ЕКК	
f , кГц	A , мкм	I , Вт/см ²	$T_{уз}$, °С	τ , хв	P_o , МПа	$\sigma_{a.з.}^p$, МПа	$\sigma_{a.в.}^p$, МПа
X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	—	Y_1	Y_2
Без УЗ-обробки ЕО							
—	—	—	—	—		30,0	40,0
УЗ-обробка ЕО за нормального тиску							
14	7	4	50	20	0,1	45,2	44,0
18	7	4	50	20	0,1	46,1	44,3
18	9	7	55	20	0,1	46,3	45,6
14	10	7	55	22	0,1	46,7	45,3
15	10	7	55	22	0,1	46,2	45,1
16	14	7	60	22	0,1	47,4	45,9
18	14	7	60	25	0,1	47,2	45,3
15	10	7	60	25	0,1	47,8	45,2
15	8	4	65	25	0,1	48,1	45,8
16	9	4	50	20	0,1	46,2	44,2
УЗ-обробка ЕО за надлишкового тиску							
14	7	4	55	20	0,4	49,5	51,2
16	10	6	60	23	0,45	50,8	51,8
16	12	6	60	23	0,45	51,7	52,0
18	12	6	65	25	0,5	51,9	53,2
18	14	7	65	25	0,5	53,0	54,0

* **Примітка:**

усереднені міцнісні властивості при зсуві і відриві до сталі Ст3 вихідної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, обробленої по різних варіантах, визначали через 24 години з моменту змішування компонент I і II (режим твердіння $22 \pm 2^\circ\text{C}/24$ год).

Отримані статистичним методом [98] адекватні статистичні математичні моделі, що характеризують вплив варіювання параметрів УЗ-модифікації за нормального тиску при виготовленні ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, який оцінювався по характеристиках міцності цих затверділих ЕКК, мають такий вигляд:

$$\sigma_{a.з.}^p = e^{0,00099063 \cdot X_1 - 0,000835 \cdot X_2 + 0,00113775 \cdot X_3 + 0,00320092 \cdot X_4 + 0,001779 \cdot X_5 + 3,60982} ; \quad (6.3.1)$$

$$\sigma_{a.в.}^p = e^{0,00045461 \cdot X_1 - 0,00062061 \cdot X_2 + 0,0042365 \cdot X_3 + 0,0040827 \cdot X_4 - 0,00506068 \cdot X_5 + 3,66543} . \quad (6.3.2)$$

У таблиці 6.8 наведені експериментальні та розраховані (модельні) дані виготовлення ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, із застосуванням УЗ-модифікації.

Таблиця 6.8. Експериментальні та розраховані (модельні) дані виготовлення ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, із застосуванням УЗ-модифікації за нормального тиску

Фактори УЗ-модифікації					$\sigma_{a.z.}^p$, МПа		$\sigma_{a.v.}^p$, МПа	
X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	експерим.	модельні	експерим.	модельні
14	7	4	50	20	45,2	45,51	44	44,13
18	7	4	50	20	46,1	45,69	44,3	44,21
18	9	7	55	20	46,3	46,51	45,6	45,65
14	10	7	55	22	46,7	46,45	45,3	45,08
15	10	7	55	22	46,2	46,50	45,1	45,10
16	14	7	60	22	47,4	47,14	45,9	45,93
18	14	7	60	25	47,2	47,48	45,3	45,28
15	10	7	60	25	47,8	47,50	45,2	45,33
15	8	4	65	25	48,1	48,18	45,8	45,74

З аналізу табл. 6.8 видно майже повне співпадання експериментальних та розрахованих (модельних) значень експлуатаційних властивостей затверділих ремонтних ЕКК, модифікованих карбоксилвміщуючими каучуками, і виготовлених із застосуванням УЗ-модифікації за нормального тиску.

Про це також свідчать значення статистичних характеристик математичних моделей (6.3.1) і (6.3.2), які наведені у табл. 6.9.

Таблиця 6.9. Статистичні характеристики математичних моделей (6.3.1) і (6.3.2), що характеризують вплив варіювання параметрів УЗ-модифікації за нормального тиску при виготовленні ремонтних ЕКК, модифікованих карбоксилвміщуючими каучуками

відгук	сума квадратів помилок (SSE)	сума квадратів, що пояснює регресію (SSR)	коефіцієнт кореляції ($r_{x,y}$)	коефіцієнт детермінації (R^2)
Y_1	0,0396235	0,001457	0,99914	0,995674
Y_2	0,027221	0,002015	0,99981	0,996612

Отримані математичні залежності, що добре узгоджуються з експериментальними даними [190], дозволяють прогнозувати параметри процесу УЗ-модифікації за нормального тиску при виготовленні ремонтних ЕКК, модифікованих карбоксилвміщуючими каучуками, а також спрямовано регулювати їх склад і кінцеві експлуатаційні властивості.

6.2.2.2. Дослідження ефективності ультразвукової модифікації за підвищеного тиску при виготовленні ремонтної епоксидної клейової композиції, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками

Для одержання підвищеного статичного тиску використовували спеціальну установку [20, 52], описану у підрозділі 2.2.1. Як джерело УЗ-коливань використовувався ПМС, що працював на частотах (10–24) кГц і (30–44) кГц. Постійність амплітуди УЗ-коливань забезпечувалась схемою зворотного акустичного зв'язку.

Суміш ЕО з каучуком поміщали до термокамери, що герметично закривається. Надлишковий статичний тиск в межах (0,2–0,8) МПа створювався в камері над сумішшю ЕО з каучуком стислим газом (азотом) від балонів або компресора (див. рис. 2.5).

На рис. 6.3 показано порівняльні дані стосовно впливу одного з основних параметрів УЗ-модифікації, а саме частоти f УЗ-обробки, за нормального (1) і надлишкового (2) тиску на міцнісні властивості $\sigma_{a.z.}$ (а) та $\sigma_{a.v.}$ (б) вихідної затверділої ЕКК на основі карбоксилвміщуючих каучуків.

Ці результати (рис. 6.3) можна трактувати таким чином.

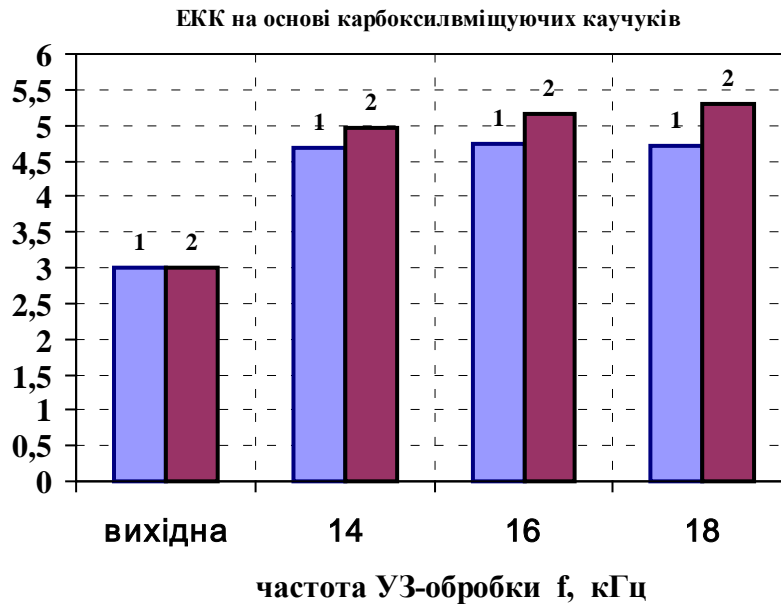
Відомо, що УЗ-кавітаційна модифікація в рідких середовищах визначається в основному мікроударним впливом при закритті кавітаційних пухирців і виникаючими при їх пульсаціях акустичними мікропотокami. Кавітаційні пухирці концентруються на найдрібніших газових пухирцях в рідині. Багаторазові гідравлічні удари, що виникають при їх закритті, викликають локальне руйнування зв'язків в молекулах рідини [20, 52].

Ефективність УЗ-кавітаційної модифікації залежить від параметрів звукового поля, фізико-механічних властивостей рідини і надлишкового тиску в об'ємі рідини, а саме від поверхневого натягнення, густини рідини, частоти УЗ-коливань f , коефіцієнта в'язкості, пружності насиченої пари, амплітуди звукового тиску пари P_a , надлишкового статичного тиску P_0 .

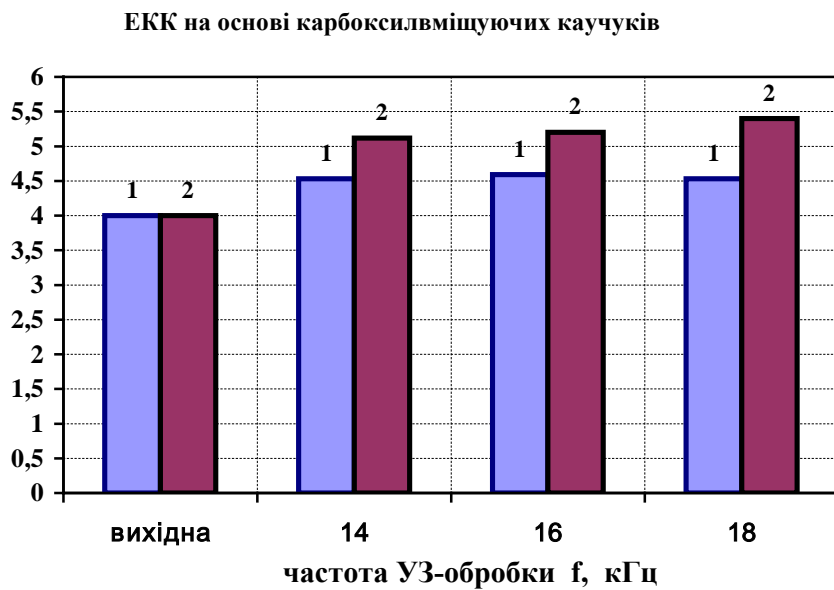
При цьому величиною УЗ-кавітаційної модифікації, зокрема, в низькочастотному діапазоні, можна управляти шляхом підбору певних співвідношень між звуковим P_a і статичним тиском P_0 .

Попередньо експериментально було встановлено [191], що під дією надмірного статичного тиску P_0 відбувається зсув впродовж стадії закриття кавітаційного пухирця в рідині. При цьому істотно збільшується швидкість закриття і різко зростає інтенсивність утворення ударної хвилі.

При нормальному тиску розширення пухирця не закінчується в напівперіод негативного тиску звукової хвилі внаслідок інерції рідини, а наростаючий звуковий тиск перешкоджає процесу його розширення. У результаті цього початкова стадія стиснення запізнюється і закриття пухирця припадає на початок наступного напівперіода негативного звукового тиску, що призводить до послаблення ударної хвилі [20, 52].



а



б

Рис. 6.3. Вплив частоти f УЗ-обробки за нормального (1) та надлишкового (2) тисків на міцнісні властивості $\sigma_{a.z} \cdot 0.1$, (а) та $\sigma_{a.c} \cdot 0.1$, (МПа) (б) вихідної затверділої ЕКК на основі карбоксилвміщуючих каучуків

У свою чергу при надмірному підвищенні статичного тиску P_0 , коли $P_0 = P_a$, пухирець, як правило, здійснює складні негармонійні коливання, і кавітаційний вплив є незначним. Експериментально було встановлено, що при даних параметрах УЗ-обробки суміші ЕО з каучуком найбільший кавітаційний вплив має місце при $P_0 = 0,4\text{--}0,5 P_a$.

Можна припустити, що у цьому випадку на кавітаційний пухирець в стадії закриття діє в одному напрямі підвищений статичний тиск P , поверхневе натягнення і звуковий тиск P_0 , близький до амплітудного значення P_a . Внаслідок цього кавітаційний пухирець стрімко закривається, а рівень УЗ-кавітаційної модифікації зростає.

Тому зростають технологічні і експлуатаційні властивості кінцевих ЕКК, одержаних на основі суміші ЕО з каучуком СКН-10, підданої УЗ-обробці при підвищеному статичному тиску (див. рис. 6.3).

Було експериментально встановлено, що застосування тільки одного надлишкового тиску без УЗ-обробки складових компоненти *I* практично не впливає на міцність кінцевої затверділої ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, а тільки істотно утруднює процес змішування компонент *I* і *II* у зв'язку із значною в'язкістю клейової системи («каучук + ЕО»), що одержується після змішування.

Експериментально було досліджено, що відхилення від вищевказаних ефективних параметрів обробки (УЗ і надлишкового тиску) призводить до зниження міцності кінцевої ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками. Однак значення кінцевої міцності ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, у цьому випадку виявляється все одно вищим за міцність необробленої базової ремонтної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками.

Крім цього, в розробленій дослідній технології УЗ-модифікації з метою кращого перемішування компонент *I* і *II* ЕКК, після озвучування по вищезгаданому режиму суміші епоксидно-діанового олігомера з карбоксилвміщуючим бутадієнакрилонітрильним каучуком СКН-10, суміш компонент *I* і *II* піддавали об'ємному впливу низькочастотних УЗК при нормальному атмосферному тиску впродовж певного короткого проміжку часу перемішування.

Параметри УЗ-обробки при цьому становили: частота 14–18 кГц, амплітуда 7–14 мкм, інтенсивність 4–7 Вт/см², температура 20–25 °С, час перемішування 20–30 с. Таким чином, спільну УЗ-обробку компонент *I* і *II* композиції проводили при тих же параметрах УЗ-обробки, тобто без переналагодження параметрів УЗ-системи.

Така спільна обробка дозволяє досягнути практично повного перемішування компонент *I* і *II* ЕКК за короткий час. Експериментально було встановлено, що збільшення часу обробки суміші компонент *I* і *II* понад 30 с сприяє поступовому зростанню в'язкості композиції, яка, починаючи з моменту часу 30 с, стає пропорційною часу озвучування.

Так, при часі озвучування 60 с в'язкість суміші компонент *I* і *II* ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, зростає у два–три рази у порівнянні із початковим значенням. Мабуть, цей факт можна пояснити початком процесу полімеризації цієї ЕКК. Проте таке збільшення в'язкості композиції істотно утруднює її застосування при температурі 22 ± 2 °С.

У той же час озвучування суміші компонент композиції менше за 20 с призводить до недостатньо повного перемішування цих компонент. Тому інтервал часу озвучування (УЗ-змішування) від 20 с до 30 с суміші компонент *I* і *II* можна вважати найбільш ефективним за даних параметрів УЗ-модифікації при нормальному тиску.

А додаткове застосування надмірного тиску в цьому випадку практично не впливає на швидкість і якість перемішування.

Можливе також спільне перемішування компонент *I* і *II* ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, традиційним способом. Однак для досягнення у цьому випадку повного перемішування, до того ж в польових умовах і в різний період року, потрібний час в декілька разів більше, ніж при УЗ-змішуванні.

Тобто за розробленою технологією продуктивність УЗ-змішування компонентів і приготування кінцевої ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, є в декілька разів вищою у порівнянні з традиційною технологією.

ТЕМА 7. ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ДОСЯГНЕННЯ ЕНЕРГООЩАДНОСТІ ПРИ ОДЕРЖАННІ ВИРОБІВ З КОМПОЗИЦІЙ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ УЛЬТРАЗВУКУ

При одержанні реактопластичних полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) із наперед заданим комплексом властивостей в останні роки велике значення приділяють енергоємності процесів, що застосовуються на усіх стадіях одержання ПКМ.

Тому при розробці процесів одержання таких ПКМ важливо вибрати ефективні (оптимальні) параметри (режими) їх одержання (і, зокрема, твердіння) із застосуванням інтенсифікуючих методів як хімічної, так і фізичної модифікації та реалізуючого технологічного обладнання, які вимагають найменших енерговитрат, забезпечуючи у той же час високі експлуатаційні властивості кінцевих затверділих ПКМ [12, 23].

До подібних методів фізичної модифікації відносять, наприклад, твердіння з використанням ультразвуку (УЗ) [18], обробку струмами високої частоти й ін. При цьому застосування механічних коливань УЗ-діапазону, або ультразвукових коливань (УЗК), є одним з найбільш перспективних засобів фізичного впливу на рідкі чи тверді компоненти, які широко використовуються в хімічній технології для інтенсифікації ряду технологічних процесів.

Метою проведених досліджень є аналіз можливості досягнення енергоощадності при одержанні широкого спектру композицій ЕП шляхом встановлення ефективних режимів УЗ-обробки цих композицій при варіюванні робочого тиску, зокрема, для ЕК, що застосовуються при просочуванні волокнистих наповнювачів, при виготовленні ЕКК, при одержанні ЕП з ефектом пам'яті форми, а також розроблення на базі проведених досліджень енергоощадних технологічних засад.

7.1. Досягнення енергоощадності при УЗ-обробці за нормального тиску при одержанні епоксидних композицій, що застосовуються при просочуванні волокнистих наповнювачів

Досліджували вплив параметрів процесу УЗ-модифікації на технологічні характеристики ЕО марки ЕД-20 та ЕК, а також на фізико-механічні та експлуатаційні властивості затверділих ЕП на їх основі. Використовували три склади ЕК: один склад «холодного твердіння» – ЕД-20+ПЕПА/ДЕТА; два склади «гарячого твердіння» – ЕД-20+ДЕГ-1+ТЕАТ-1 і УП-631+СКН-30+ізо-МТГФА.

На рис. 7.1 показані циклограми твердіння ЕЗ «холодного» і «гарячого» твердіння, що використовуються при виготовленні армованих пластиків, одержаних без УЗ-обробки і з УЗ-обробкою.

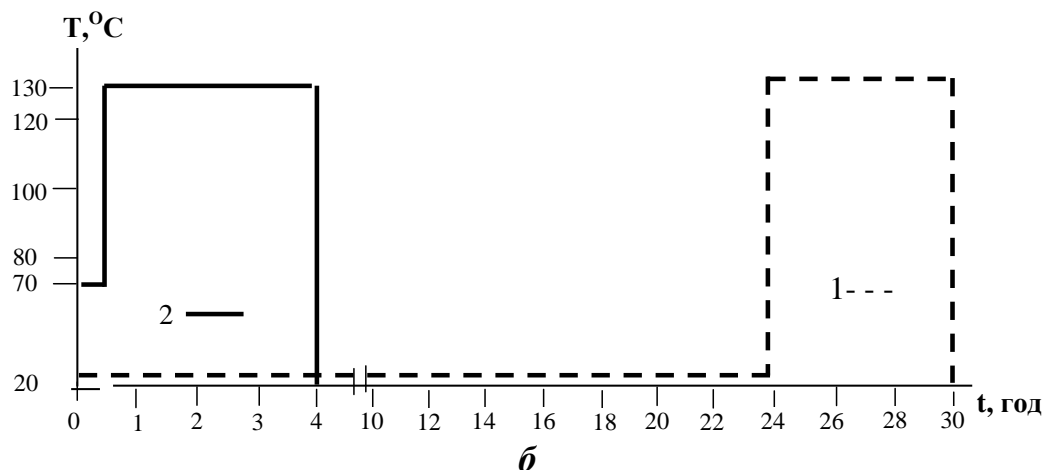
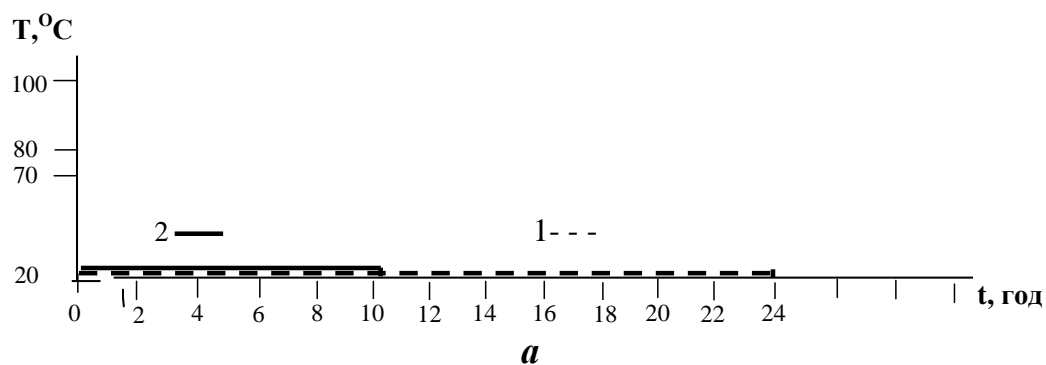


Рис. 7.1. Циклограми твердіння і загальний час t одержання ЕК «холодного» (а) і «гарячого» (б, в) твердіння, що використовуються при виготовленні армованих пластиків:

- а – ЕК «холодного» твердіння у складі ЕД-20 + ПЕПА/ДЕТА;
- б – ЕК «гарячого» твердіння у складі ЕД-20+ДЕГ-1+ТЕАТ-1;
- в – ЕК «гарячого» твердіння у складі УП-631+СКН-30+ізо-МТГФА;
- 1 – базовий режим одержання ЕК;
- 2 – режим одержання ЕК із застосуванням УЗ-обробки

Аналіз вищенаведених циклограм свідчить про скорочення загального часу одержання цих композицій в результаті застосування УЗ-обробки в 2,35 рази (для ЕК «холодного твердіння») і у 7,5 разів (для ЕК «гарячого твердіння»). Також експериментально було встановлено, що застосування зовнішньої УЗ-дії приводить до покращення якості гомогенізації ЕК та підвищення фізико-механічних властивостей одержуваних затверділих ЕП.

Це дає базу для обґрунтування засад енергоощадності при розробленні процесів одержання виробів з композицій ЕП УЗ-модифікацією.

7.2. Досягнення енергоощадності при УЗ-обробці за надлишкового тиску при одержанні епоксиполімерів з ефектом пам'яті форми

Для одержання ЕП, що термоусаджуються, використовували ЕО марок ЕД-20 і УП-640, еластичну компоненту у вигляді ЕО марки УП-599, суміш твердника ізо-МТГФА із прискорювачем твердіння УП-606/2.

Особливістю розроблених режимів УЗ-обробки ЕК у присутності надлишкового тиску є те, що смоляну частину ЕК до її твердіння піддають одночасному об'ємному впливу різночастотних УЗК при температурі (60 – 80) °С і постійному статичному тиску (0,4 – 0,5) МПа протягом (15 – 20) хв.

Знайшли, що найбільше зміцнення ЕП, що термоусаджуються, виготовлених на базі ненаповнених ЕК, дає одночасне озвучування в низькочастотному й середньочастотному діапазонах за надлишкового тиску. Перше здійснюється на частоті f_{yz} від 15 кГц до 18 кГц при амплітуді озвучування A від 3 мкм до 6 мкм і інтенсивності $I = (4 - 8)$ Вт/см², друге – при частоті (1,0 – 1,5) МГц, амплітуді від 0,1 мкм до 0,2 мкм і інтенсивності I від 20 Вт/см² до 30 Вт/см². При цьому досліджено, що відхилення від зазначених параметрів УЗ-модифікації призводить до зниження міцності ЕП.

Крім того, додаткові дослідження з впливу режиму твердіння на фізико-механічні характеристики після УЗ-обробки смоляної частини ненаповненої ЕК показали, що для таких ЕК, на відміну традиційного режиму твердіння (70 °С/8 год. + 100 °С/4 год. + 120 °С/2 год), що триває 14 год, цілком прийнятним є прискорений режим твердіння впродовж 6,5 год (рис. 7.2).

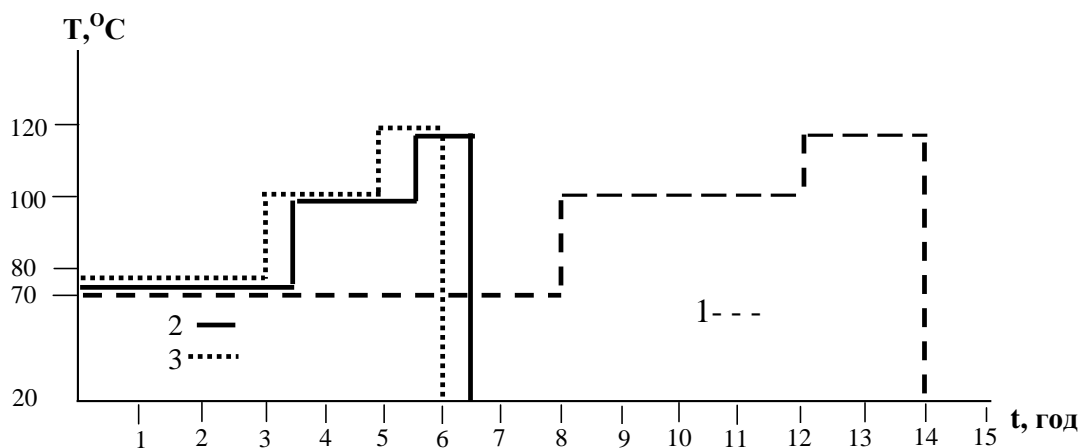


Рис. 7.2. Циклограма твердіння і загальний час t одержання ЕК у складі ЕД-20+УП-640+УП-599+ізо-МТГФА+УП-606/2 при виготовленні ЕП з ефектом пам'яті форми за дослідженими режимами:

- 1 – базовий режим одержання ЕП;
- 2 – УЗ-обробка ЕК за нормального тиску;
- 3 – УЗ-обробка ЕК за надлишкового тиску

Також встановлено, що спільне проведення УЗ-обробки за надлишкового тиску дозволяє зменшити і цей час на 0,5 год відповідно до режиму (рис. 2), а саме:

0,5 год (УЗ-обробка) + 70 °C/2,5 год + 100 °C/2 год + 120 °C/1 год.

Таким чином, перевагою застосування розроблених технологічних засад виготовлення ЕП з ефектом пам'яті форми є як скорочення часу на фізичну модифікацію ЕК при збільшенні міцності і температури склування, так і збереження еластичності (деформації при розриві) ЕП, що термоусаджуються, у порівнянні з ЕП, одержаними за традиційними технологіями [8, 18].

У результаті підвищується продуктивність праці, зокрема, при використанні муфто-клеювих технологій ремонту поліетиленових труб, забезпечується енергоощадність, а також усуваються обмеження щодо кліматичних зон і сезонів використання вищезазначених епоксидних муфт, що термоусаджуються, для їхнього цільового використання.

7.3. Досягнення енергоощадності при УЗ-обробці за нормального тиску при виготовленні епоксидної клейової композиції на основі пластифікатора ДЕГ-1

Як вихідну ремонтну ЕКК, модифікованої пластифікатором ДЕГ-1, використовують ЕО марки ЕД-20 з молекулярною масою 400 – 450, як пластифікатор використовують аліфатичний ЕО марки ДЕГ-1, як амінний твердник використовують діетилентриамін – ДЕТА при такому співвідношенні компонентів, мас. ч.:

ЕД-20 – 100,0; ДЕГ-1 – 18,0 – 23,0; твердник ДЕТА – 24,0 – 28,0 [281 – 282].

При використанні УЗ-модифікації за нормального тиску при отриманні ремонтної ЕКК на базі пластифікатора ДЕГ-1 суміш ЕО марок ЕД-20 і ДЕГ-1 перед змішуванням з іншими компонентами ЕКК піддавали об'ємному впливу низькочастотних УЗК при частоті (15 – 20) кГц, амплітуді (4 – 10) мкм, інтенсивності (5 – 10) Вт/см², температурі (50 – 70) °C протягом (25 – 30) хв. Ефективна маса наважки суміші ЕО марок ЕД-20 і ДЕГ-1, що оброблялась УЗ, складала (0,4 – 0,5) кг [281– 282].

Експериментально було встановлено, що зміна міцності адгезійного зв'язку ремонтної затверділої ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1 в залежності від часу озвучування τ при нормальному відриві $\sigma_{a.v.}$ і зсуві τ_g має екстремальний характер із максимумом в інтервалі значень часу озвучування $\tau = (25 – 30)$ хв. Найбільше зміцнення дає озвучування на частоті f від 15 кГц до 20 кГц, при амплітуді A від 4 мкм до 10 мкм і інтенсивності I від 5 Вт/см² до 10 Вт/см² при температурі T від 50 °C до 70 °C.

На рис. 7.3 показані циклограми твердіння ЕКК на основі пластифікатора ДЕГ-1, одержаної без і з застосуванням УЗ-обробки. У другому випадку затверділа ЕКК була отримана за “прискореним” режимом твердіння №2 (22 °C ± 2 °C/24 год + 100 °C/10 год).

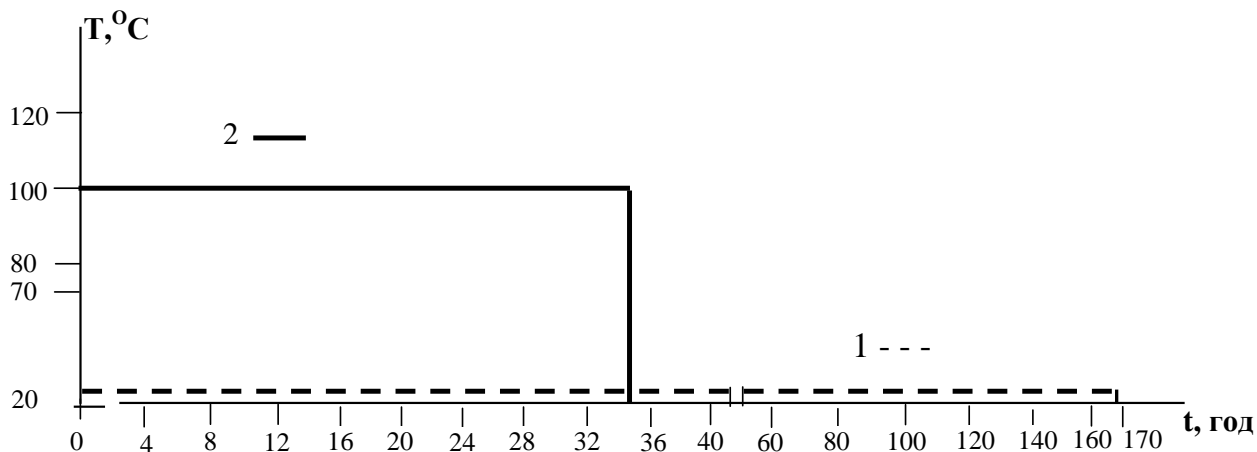


Рис. 7.3. Циклограми твердіння ЕКК у складі ЕД-20+ДЕГ-1+ДЕТА за дослідженими режимами:

1 – базовий режим одержання ЕКК;

2 – режим одержання ЕКК із застосуванням УЗ-обробки

При цьому загальний час одержання ЕКК без УЗ-обробки складає $t = 168$ год, а із застосуванням УЗ-обробки $t = 34,5$ год, тобто за досліджених режимів УЗ-обробки загальний час одержання ЕКК скорочується у $168 : 34,5 = 4,8$ рази. Це свідчить про переваги розроблених технологічних засад виготовлення ЕКК на базі пластифікатора ДЕГ-1 із застосуванням УЗ.

7.4. Досягнення енергоощадності при УЗ-обробці за варіації тиску при виготовленні епоксидної клейової композиції, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками

При виконанні ремонтних робіт полімерних трубопроводів, поряд із забезпеченням міцності клейового з'єднання, що утворюється, важливим є показник, що визначає швидкість набору працездатності ремонтного з'єднання (тобто час до початку повноцінного функціонування клейового з'єднання, або час, за який досягається конструкційна міцність з'єднання, що склеюється), особливо в польових умовах [281]. Для цього до складу ЕКК вводять, наприклад, карбоксилвміщуючі каучуки.

Із застосуванням методів експериментально-статистичного моделювання було здійснено оптимізацію складу двокомпонентної ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, а також параметрів її УЗ-модифікації за нормального і надлишкового тисків [281]:

<i>КОМПОНЕНТ I:</i>		<i>мас.ч.</i>
ЕО марки ЕД-20 –		100,0
Пластифікатор – каучук СКН-10ктр (СКН-30ктрА) –		22,0
Розріджувач – УП-616 (ФГЕ) –		8,0
Стабілізатор – поліетилсилоксан ЕТС-32 –		0,12
<i>Ітого, КОМПОНЕНТ I, мас.ч.</i>		<i>130,12</i>
<i>КОМПОНЕНТ II:</i>		
Твердник УП-583Д –		24,0
Твердник ДЕТА (ТЕТА) –		6,0
<i>Ітого КОМПОНЕНТ II, мас.ч.</i>		<i>30,0</i>

Був знайдений оптимум значень вихідних змінних, а також отримані математичні залежності, які дозволяють прогнозувати параметри процесу хімічної модифікації при одержанні двокомпонентних складових ремонтних ЕКК, тобто спрямовано регулювати їх склад, а також кінцеві експлуатаційні властивості [281 – 282].

Було також встановлено, що за розробленими технологічними засадами продуктивність УЗ-змішування компонентів ЕКК, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, є в декілька разів вищою у порівнянні з традиційною технологією, а час приготування кінцевої цієї ЕКК – нижчим у $24 : 10,5 = 2,3$ рази (див. рис. 7.4).

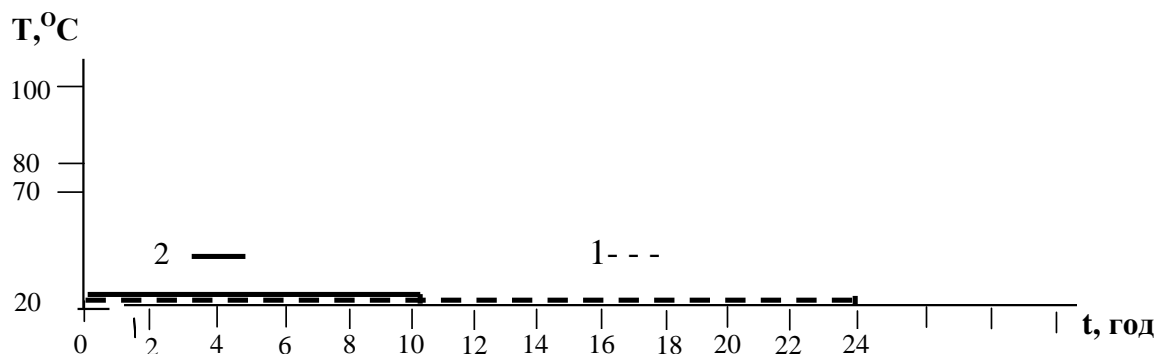


Рис. 7.4. Циклограми твердіння ЕКК у складі ЕД-20+СКН-30+УП-616 + ЕТС-32+ УП-583Д+ДЕТА за дослідженими режимами:
 1 – базовий режим одержання ЕКК;
 2 – режим одержання ЕКК із застосуванням УЗ-обробки

Реалізація проведених досліджень, що описані вище, забезпечує можливість впровадження ефективних режимів процесу озвучування ЕК на серійному обладнанні в промислових умовах, а також дозволяє рекомендувати розроблені технологічні засади процесу фізичної модифікації ненаповнених ремонтних ЕКК і ЕК як надійний засіб спрямованого регулювання складу і кінцевих властивостей затверділих епоксиполімерів на їх основі.

ТЕМА 8. ВИРОБНИЦТВО ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ І РЕАКТОПЛАСТИЧНИХ НАПОВНЕНИХ ВИРОБІВ МЕТОДОМ ЕКСТРУЗІЇ

У цьому розділі коротко висвітлюються питання, пов'язані з доцільністю та ефективністю застосування методу екструзії при виробництві як термопластичних, так і реактопластичних наповнених виробів, а також, для прикладу, описуються результати чисельних експериментів при моделюванні процесу змішування розплавів термопластів в черв'ячному екструдері.

8.1. Виробництво полімерних виробів методом екструзії

Виробництво різних видів полімерних виробів (як термопластичних, так і термореактивних) методом екструзії, як правило, здійснюється шляхом підготовки розплаву полімеру і надання йому тієї або іншої форми за допомогою продавлювання через формуючі головки відповідної конструкції з каналами необхідного профілю з подальшими охолодженням, калібруванням тощо одержаного виробу.

Для цього використовують шнекові, або черв'ячні екструдери. Черв'ячні екструдери (або черв'ячні преси) є одним із найпоширеніших типів устаткування, що використовується в промисловості виробництва та переробки полімерів.

При цьому в останні роки їх почали використовувати й в інших галузях [308 –312]. Загалом область їх застосування визначається тими процесами, які можливо реалізувати в робочих органах екструдерів.

Основними робочими органами екструдерів є циліндр або корпус, в якому обертається черв'як (шнек), що має гвинтову нарізку. При обертанні черв'яка матеріал транспортується по гвинтовому каналу, утвореному внутрішньою поверхнею циліндра і нарізкою черв'яка.

Транспортування супроводжується інтенсивними деформаціями матеріалу та зростанням тиску уздовж шнека. При цьому одночасно відбуваються різноманітні процеси, як-то:

- нагрівання матеріалу за рахунок виникаючої енергії дисипації та енергії, що підводиться від системи нагрівання циліндра;
- ініційовані зростаючою температурою та тиском хімічні, фазові та інші перетворення;
- ущільнення та монолітизація сипких матеріалів;
- змішування компонентів;
- вилучення з матеріалів газоподібних й інших компонентів тощо.

Завдяки цій різноманітності процесів екструдери використовують на різних стадіях в технологічних схемах виробництва полімерів та виробів з них, зокрема, при виготовленні композиційних матеріалів на основі полімерів, при переробці біосировини, вторинної сировини (відходів полімерів) та інших матеріалів.

В технологічних схемах виробництва полімерів екструдери встановлюються після реакторів і використовуються для вилучення залишків мономерів (дегазації) із розплаву та подачі його в гранулюючу головку.

При формуванні напівфабрикатів екструдери використовуються для плавлення і гомогенізації розплавів полімерів, а при формуванні виробів, відповідно, для плавлення, гомогенізації і продавлювання розплаву через екструзійну головку, яка формує виріб даного профілю. Екструзійним методом виготовляють труби, плівки, листи, профільні вироби, наносять ізоляцію на кабелі тощо.

При екструзійно-видувному методі в екструдері формується трубчаста заготовка, з якої потім формується порожнистий виріб, а в машинах для лиття під тиском (термопласт-автоматах) екструдери виконують функції пластикатора і дозатора, що готує необхідну для формування виробу дозу розплаву.

В лініях для виробництва композиційних матеріалів і формування виробів із них екструдери використовуються як розплавлювачі полімеру і змішувачі його з наповнювачами, барвниками, пластифікаторами, стабілізуючими та іншими добавками, а також для грануляції одержаної композиції або продавлювання підготовленого розплаву через екструзійну головку для одержання виробів заданої геометрії.

Широкого застосування набули екструдери також в гумопереробній промисловості для пластикації каучуку, фільтрації та грануляції гумових сумішей, виробництва напівфабрикатів, девулканізації та зневоднення регенерату тощо.

Таким чином, найчастіше екструдери не експлуатуються самостійно, а входять до складу спеціалізованих ліній, агрегатів, технологічних схем, які мають у своєму складі й інші машини та апарати, що працюють узгоджено.

8.1.1. Загальна будова та принцип дії черв'ячного екструдера

Принципова схема черв'ячного екструдера наведена на рис. 8.1.

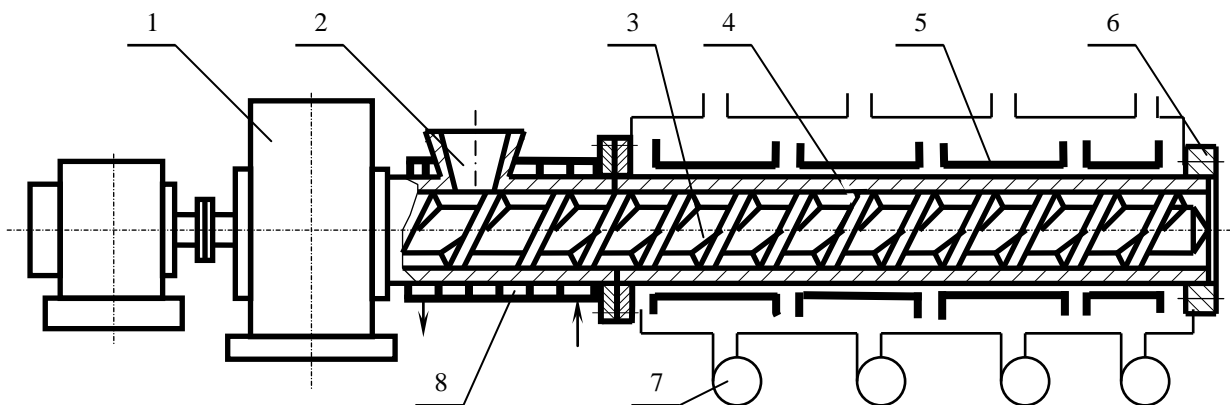


Рис. 8.1. Принципова схема черв'ячного екструдера

Гранульований полімер надходить у завантажувальну воронку 2 екструдера, транспортується уздовж циліндра 4 черв'яком 3, який обертається від приводу 1. Завдяки відповідним чином спроектованій геометрії черв'яка полімер при переміщенні уздовж циліндра 4 стискається, плавиться, гомогенізується і під певним тиском потрапляє в екструзійну головку, яка кріпиться до циліндра за допомогою фланцевого з'єднання 6.

Повітря, що знаходиться в проміжках між гранулами, витискається завдяки ущільненню гранул через завантажувальну горловину 2.

Теплота, необхідна для плавлення, підводиться в основному від приводу, механічна енергія якого внаслідок дисипації в об'ємі розплаву (в'язкісного тертя), що утворюється, перетворюється в теплову енергію. Частина енергії підводиться від нагрівників 5, розміщених на поверхні циліндра 4.

Слід зазначити, що в ряді випадків теплота дисипації перевищує теплоту, необхідну для плавлення і гомогенізації, і тому передбачена можливість відведення її надлишку. Це здійснюється завдяки охолодженню за допомогою вентиляторів 7. У ряді випадків застосовується й рідинне охолодження циліндра 4.

Зона подачі екструдера охолоджується водою, яка подається в канали 8 корпусу завантажувальної воронки для попередження передчасного початку процесу плавлення.

Насипна маса полімеру, що надходить до завантажувальної горловини, менше густини розплаву, тому в області плавлення об'єм каналу черв'яка поступово зменшується: найчастіше за рахунок зменшення глибини нарізки, і, рідше, за рахунок зменшення кроку нарізки (ширини гвинтового каналу).

Відношення площі перерізу гвинтового каналу зони подачі до площі перерізу в зоні гомогенізації носить назву *степені стиснення черв'яка*. Це відношення приблизно дорівнює відношенню глибини нарізки в названих зонах.

Суттєве значення має також частота обертів черв'яка, яка в більшості екструдерів плавно регулюється завдяки застосуванню приводу постійного струму. Застосовуються також двигуни змінного струму з паралельним збудженням, що дозволяє плавно регулювати число обертів, а також гідропривід. При збільшенні діаметра черв'яка верхня границя числа обертів зменшується.

З'єднання черв'яка з вихідним валом редуктора і передача обертового моменту в більшості випадків здійснюється за допомогою шліцевого, рідше шпонкового з'єднання.

Слід зазначити, що в процесі роботи на черв'як діє значна осьова сила, тому обов'язковою є установка *вузла упорного підшипника*. Завдяки шліцевому з'єднанню при знятій екструзійній голівці черв'як може бути виштовхнутим уперед без демонтажу фланцевих з'єднань.

Класифікація екструдерів найчастіше здійснюється за діаметром черв'яка D і відношенням робочої довжини L до діаметра (L/D). Менші значення L/D вибираються для переробки термонестабільних полімерів, наприклад ПВХ. В екструдерах із зоною дегазації це відношення може досягати 40. Екструдери

для розплаву і для переробки гуми мають менші значення L/D . У найменуванні типорозміру преса указуються значення D і L/D . Наприклад, прес ЧП-45х20 означає наступне: ЧП – черв'ячний прес, $D = 45$ мм, $L/D = 20$.

Циліндр екструдера обігрівается найчастіше нагрівниками опору. Застосовується також індукційний, рідинний або паровий обігрів. Омічні нагрівники найдешевші, але мають високу інерційність і тому погану стабільність температурного режиму.

Індукційні нагрівники позбавлені цього недоліку, але потребують для роботи спеціальні джерела живлення і систему внутрішнього охолодження. Іноді використовуються також рідинні та парові системи нагрівання.

Як правило, по довжині циліндр ділиться на декілька зон нагріву, потужність яких регулюється автономно. Для цього в кожній зоні нагрівання екструдера в стінці циліндра вмонтована термopа, сигнал якої передається на прилади регулювання.

Слід відзначити суттєву відмінність екструдера від інших теплових машин і апаратів, пов'язану зі специфічними властивостями полімерів.

Так, в процесі підготовки розплаву та його гомогенізації внаслідок високої в'язкості введення енергії здійснюється в основному за рахунок дисипації механічної енергії приводу. При зміні числа обертів черв'яка продуктивність й інтенсивність дисипації змінюються пропорційно, тому температурний режим змінюється у відносно невеликих межах, оскільки інтенсивність дисипації в одиниці об'єму (маси) полімеру залишається практично сталою. Тому поверхня теплообміну не має такого значення, як, наприклад, в реакторах чи теплообмінниках.

При деяких режимах виникає необхідність відведення частини теплоти дисипації, щоб уникнути перегріву полімерної маси, що здійснюється за рахунок систем охолодження.

Системи охолодження екструдерів розділяються на повітряні, водяні та комбіновані. Водяні системи охолодження циліндра забезпечують більшу ефективність охолодження і більш жорсткий режим регулювання температури. Вони використовуються в основному при переробці гуми. Охолоджуюча вода в таких системах циркулює в спіральному каналі, виконаному на циліндрі під поверхнею нагрівників.

Повітряні системи охолодження циліндра можуть мати поздовжнє або поперечне обтікання гладкого або ребристого корпусу повітрям, яке подається від вентиляторів. Повітряні потоки можуть бути організовані над поверхнею нагрівників, або в каналі, виконаному в циліндрі під поверхнею нагрівників.

Черв'яки середніх та великих діаметрів також споряджують системою водяного охолодження для запобігання перегріву матеріалу, що перероблюється. Вмикання системи охолодження циліндра здійснюється автоматично в залежності від температури його стінки, яка контролюється термopами.

Приклад конструктивного оформлення екструдера для переробки пластмас представлено на рис. 8.2.

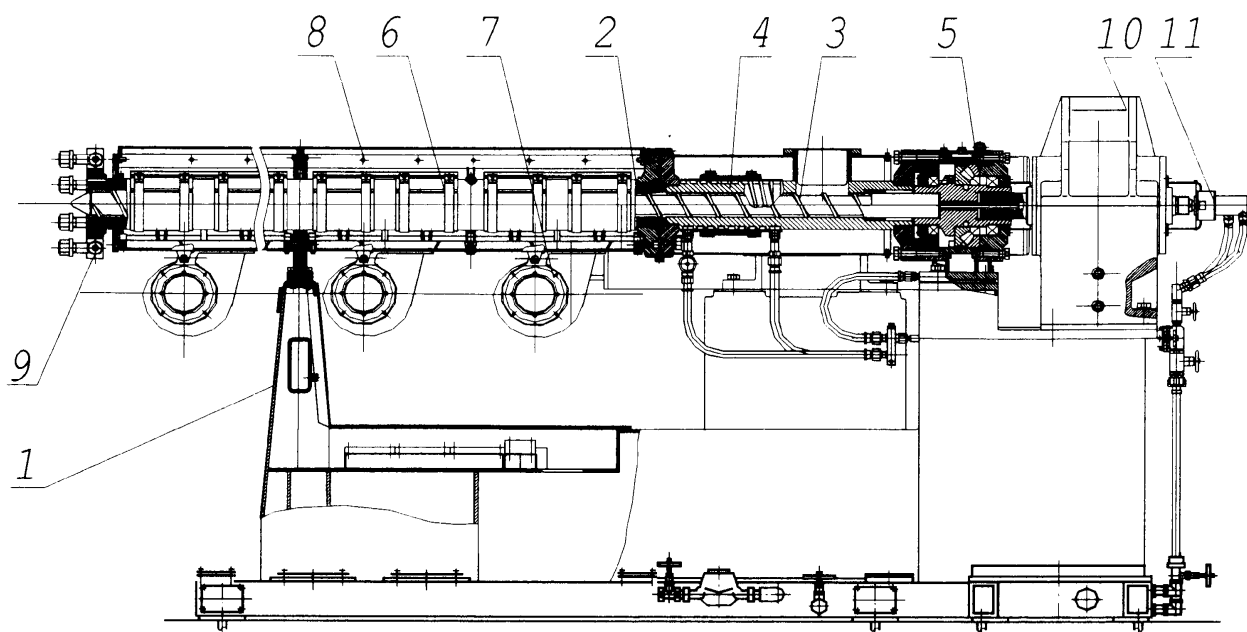


Рис. 8.2. Екструдер для переробки пластмас:

- 1* – станина;
- 2* – циліндр;
- 3* – черв'як;
- 4* – корпус завантажувальної воронки;
- 5* – вузол упорного підшипника;
- 6* – нагрівник;
- 7* – вентилятор;
- 8* – кожух;
- 9* – фланець;
- 10* – редуктор;
- 11* – система охолодження черв'яка

При конструюванні екструдерів особливо важливим є вибір геометрії черв'яка, від якої залежить як продуктивність, так і якість переробки одержуваного розплаву. При цьому слід відзначити, що переробка кожного полімеру або композиції потребує своєї геометрії робочих органів. Іншими словами, черв'як, сконструйований для одного полімеру, не забезпечує якісної переробки іншого полімеру.

У більшості випадків крок гвинтової нарізки вибирається рівним діаметру черв'яка, що відповідає куту нахилу нарізки $17,7^{\circ}$. Тому для даного діаметра шуканою величиною буде глибина гвинтової нарізки (глибина каналу) в кожній зоні.

Приклад конструктивного виконання черв'яка показано на рис. 8.3.

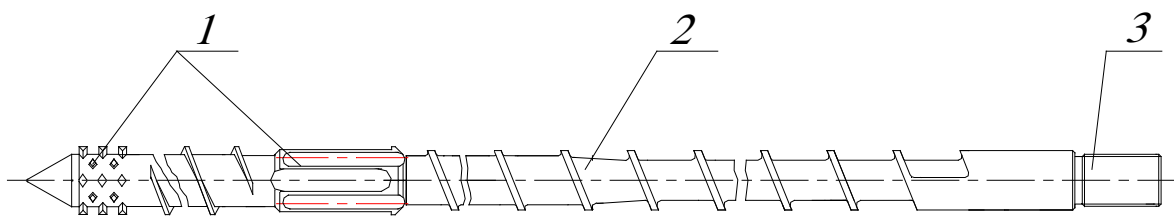


Рис. 8.3. Черв'як зі змішувальними елементами:

1 – змішувальні елементи; 2 – нарізана частина; 3 – хвостова частина

В черв'яках, особливо великих діаметрів, в багатьох випадках виконують осьовий канал для циркуляції термостатуючої рідини.

8.1.2. Екструзія полімерних труб

Назва «труба» є узагальнюючою. Під трубами розуміють вироби кільцевого перетину закритого профілю циліндричні або гофровані діаметром від 5 мм до 1500 мм. Тонкостінні вироби цього типу з товщиною стінки 1-1,5 мм при діаметрі до 25 мм прийнято називати шлангами. Трубки діаметром менше 5 мм із стінками завтовшки менше 0,5 мм називають капілярами.

Найбільш відповідальним видом виробів такого роду є труби, тому що вони призначені для роботи під тиском, а також під осьовим навантаженням. Крім того, геометричні розміри труб повинні досить точно відповідати технічним вимогам.

Як правило, труби виготовляють з високов'язких сортів полімерів. Для їх виробництва застосовують (до 70%) поліетилен низької щільності, поліетилен високої щільності (ПЕ-80, ПЕ-100), жорсткий і пластифікований полівінілхлорид (до 30%), АВС-пластик, поліпропілен, удароміцний полістирол.

Процес виробництва труб з пластика технологічно достатньо простий, відносно нетрудомісткий, енергетично маловитратний і екологічно нешкідливий, а мінімальна площа, необхідна для установки і експлуатації однієї комплектної лінії для виробництва труб, складає порядку 100 м².

Процес одержання гладких, перфорованих, армованих, гофрованих труб, шлангів, ізоляції кабелів і профілів має багато загальних стадій технологічної схеми. Основними й загальними елементами схеми є:

- формування вихідної заготовки методом екструзії розплаву через головку відповідного профілю;
- калібрування (для виробів з великою розмірною точністю);
- одно- і двостадійне охолодження готового виробу;
- відповідний профілю тягнучий пристрій.

Всі стадії технологічного процесу виробництва труб нерозривні і виконуються на одній лінії безперервної дії.

Найбільш проста лінія та схема одержання гладких труб середнього діаметра показана на рис. 8.4.

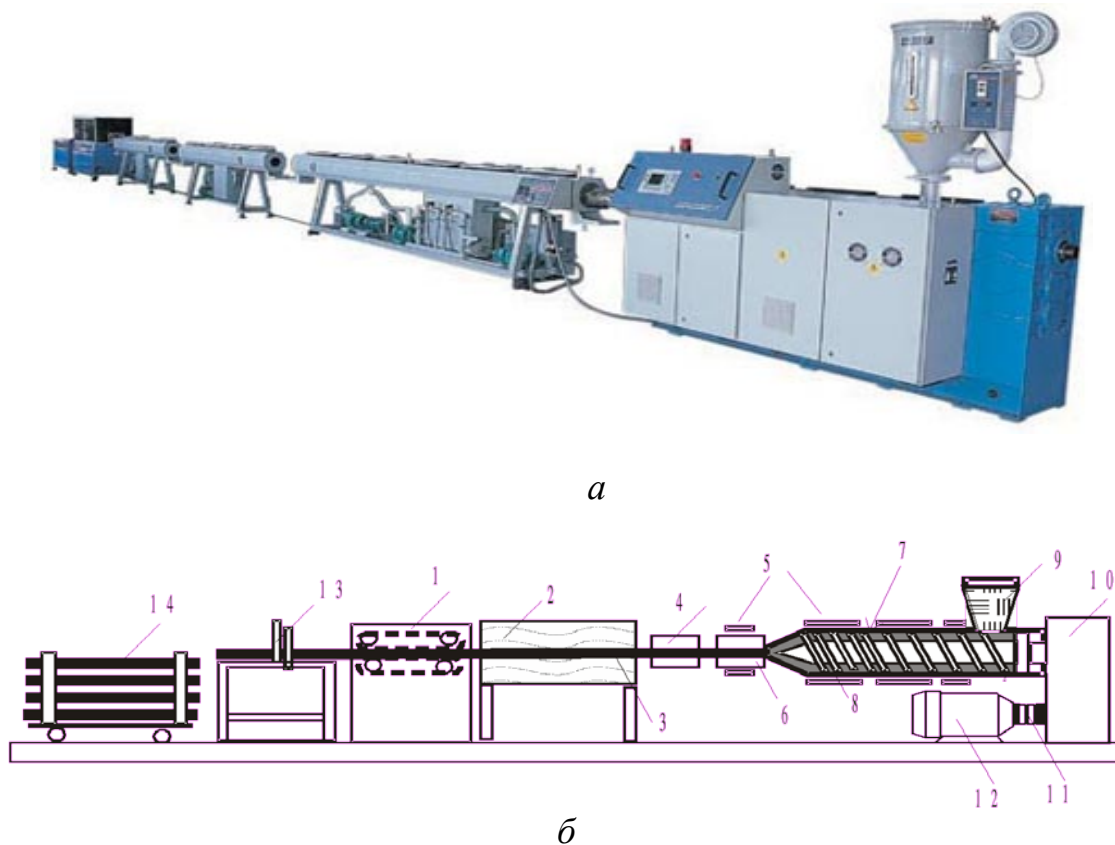


Рис. 8.4. Загальний вигляд (а) і схема (б) екструзійної лінії для виробництва полімерних труб з термопластів:
 1 – тягнучий ланцюгове пристрій; 2 – охолоджуюча ванна;
 3 – трубний виріб; 4 – калібратор; 5 – нагрівальні елементи;
 6 – екструзійна (формуюча) голівка; 7 – матеріальний циліндр екструдера;
 8 – черв'як із змінним кроком гвинтової нарізки;
 9 – бункер з гранулами термопласту; 10 – редуктор; 11 – сполучна муфта;
 12 – електродвигун; 13 – механізм різання; 14 – штабелер

Гранули полімеру пневмозавантажувачем направляються в бункер 9 і далі в екструдер 7. За допомогою обертового шнека (черв'яка 8) та встановлених на корпусі екструдера нагрівників 5 гранулят розплавляється, змішується й, пластикуючись під тиском, надходить в екструзійну головку 6.

Призначення головки 6 полягає в тому, щоб за допомогою формоутворюючих циліндричних поверхонь дорна (внутрішній діаметр) і матриці (зовнішній діаметр) на виході головки 6 одержати пластифіковану заготовку у вигляді труби.

Розплав продавлюється в прямоточну кільцеву головку 6, до якої примикає теплоізоляційна кільцева втулка (на рис. 8.4 не позначена). До головки через втулку свіввісно з дорном головки кріпиться калібруючий пристрій 4, де й відбувається деформування екструзійної заготовки до необхідних розмірів або по внутрішньому, або по зовнішньому діаметру.

Тут же труба частково охолоджується й набуває достатню формостійкість і міцність. Частково охолоджена й калібрована труба далі надходить у ванну 2, де остаточно охолоджується проточною водою, після чого проходить лічильно-маркувальний пристрій.

Весь рух екструдата й труби після головки здійснюється тягнучим пристроєм 1, захоплюючи елементи якого відповідають профілю гладкої або гофрованої труби.

Після тягнучого пристрою 1 труби великого діаметра й товстих профілів ріжуться циркулярною пилою 13 або рубуються, а труби діаметра менше, ніж 50 мм, і шланги намотуються на барабан.

Готові вироби складають на візок 14 або заповнений барабан і транспортують на склад.

Описана схема виробництва труб є рентабельною для одержання виробів зовнішнім діаметром D_n не вище 500 мм і товщиною стінки не більше 40 мм. Таке обмеження пов'язане з асортиментами екструдерів, що випускають. Чим більше діаметр шнека, тим більше можливість випуску труб великого діаметра.

Труби більшого діаметра виготовляють іншими способами: методами відцентрового лиття, намотуванням стрічок з полімеру на дорн із наступним зварюванням або склейкою шарів, спіканням порошку та ін.

Основне устаткування

Для виробів, які одержують з використанням у схемі калібруючих пристроїв, застосовують екструзійні установки з відношенням $L/D = 20 - 25$, тобто короткошнекові агрегати. Це пов'язано з тим, що деяка частка пульсації розплаву не буде впливати на погіршення якості виробів, тому що калібрування напівфабрикату усуне цей дефект.

Формуючі головки

Для формування труб, шлангів, профілів використовують формуючі голівки різних конструкцій [313 – 316].

Для виробництва труб (гладких, гофрованих, перфорованих) і шлангів застосовують кільцеву прямоточну головку (рис. 8.5).

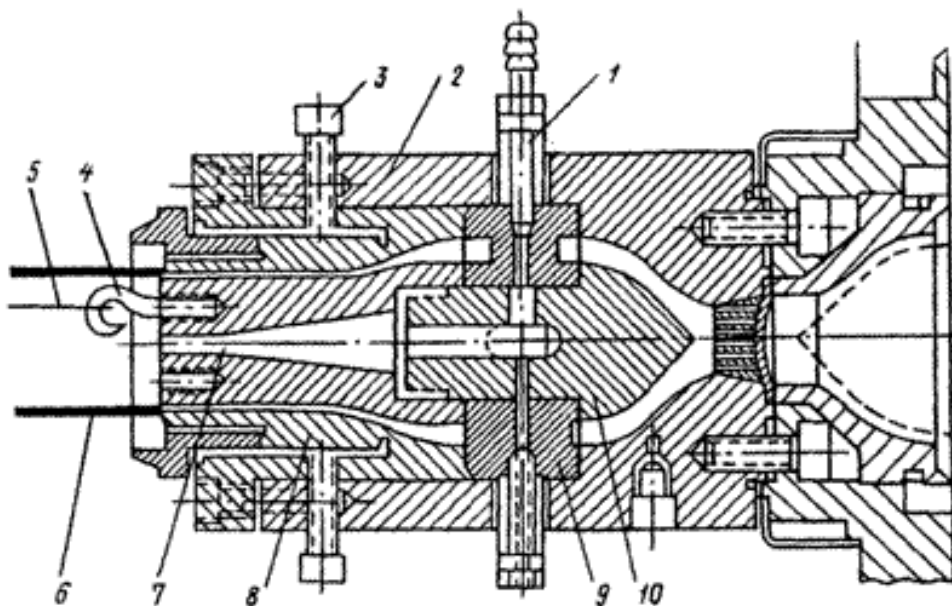


Рис. 8.5. Прямоточна кільцева головка для виготовлення труб і шлангів:

- 1 – штуцер для підведення стисненого повітря; 2 – корпус;
- 3 – регулювальні гвинти; 4 – кріпильний пристрій;
- 5 – трос для утримання ковзних пробок у трубі; 6 – трубна заготовка;
- 7 – канал для надходження в трубу стисненого повітря;
- 8 – матриця; 9 – дорнотримач; 10 – дорн

Корпус головки складається з двох частин, між якими закріплена радіальна решітка дорноутримувача. У передню частину корпусу вставляється формуче кільце (мундштук), яке кріпиться до корпусу фланцем.

На вході в головку вставляються решітка і пакет фільтруючих сіток. На решітці дорноутримувача закріплені розсікач і дорн. Решітка дорноутримувача має штуцер для підведення стислого повітря всередину труби.

Розплав полімеру з циліндра екструдера проходить через пакет фільтруючих сіток, решітку, а потім тече в кільцевому зазорі між патрубком і розсікачем дорну. Долі він входить в отвори решітки дорноутримувача, де ребрами розділяється на декілька паралельних потоків.

Щоб не було застійних зон, ребра решітки дорноутримувача роблять обтічної форми. Після решітки дорноутримувача розплав знов поступає в кільцевий канал, утворений другою частиною корпусу і дорном. Остаточні розміри розплав приймає в формуючому каналі.

Конструкції формуючих головок повинні задовольняти наступним загальним вимогам:

- 1) рівномірний перебіг розплаву по периметру головки;
- 2) відсутність ліній спаїв;
- 3) плавний перехід від однієї ділянки каналу до іншого;
- 4) рівномірне нагрівання розплаву по периметру;
- 5) відсутність застійних зон;
- 6) форма каналу вибирається з умови експлуатації і області застосування труб.

Товщину стінки екструзійної трубчастої заготовки регулюють обертанням декількох регулювальних гвинтів 3. Прямоточна частина головки досить протяжна й складає 5–20 значень товщини труби. Якщо калібруючу насадку не застосовують, то це відношення збільшується до 20–40 для одержання екструдата з більшою точністю розмірів.

Тиск розплаву в головці перебуває в межах 15–20 МПа (рідше 30 МПа).

До дорна 10 кріпиться трос 5 або ланцюг, що втримує ущільнювальні пробки, які ковзають по внутрішній поверхні труби. Ці пробки потрібні для створення внутрішнього тиску в трубній заготовці для її калібрування по зовнішньому діаметру. А при калібруванні по внутрішньому діаметру пробки не застосовують.

8.2. Моделювання процесу змішування розплавів термопластів в черв'ячному екструдері

Процеси змішування мають важливе значення при переробці полімерних матеріалів, тому що якість змішування безпосередньо визначає якість виробу [317]. Для науково обґрунтованого конструктивного оформлення екструзійно-змішувального устаткування важливо знати основні закономірності процесів змішування, які відбуваються в його різних конструктивних зонах.

При цьому математичні моделі дозволяють, оминаючи дорогі і тривалі натурні випробування, отримувати інформацію про динаміку зміни властивостей матеріалу, що переробляється, і макрокінетичні закономірності процесу, що істотно полегшує конструювання та оптимізацію режимів роботи технологічного обладнання.

У багатьох випадках якість змішування оцінюється за такими інтегральними показниками, як накопичена деформація, час перебування, напруження зсуву та ін. [317 – 320]. Як правило, ці показники не завжди дають можливість отримати повне уявлення про досліджуваний процес змішування.

Невирішеною частиною наукової проблеми прогнозування змішувальної ефективності полімерного устаткування є складність досліджування її кількісної оцінки [319].

За прямий критерій оцінки якості змішування приймають *концентрацію диспергованого матеріалу* в дисперсійному середовищі [320]. У разі введення компонентів композиції з різними температурами таким критерієм може бути *рівномірність температурного поля*.

Дані дослідження були присвячені чисельному моделюванню процесу змішування методом скінченних елементів [321, 322] на базі математичної моделі [320]. Метою проведених досліджень було вивчення динаміки процесу та якості змішування полімерних композицій в черв'ячному екструдері, оснащеному динамічним змішувачем бар'єрного типу.

Процес змішування розглядається в черв'ячному каналі шнека в зоні дозування та в динамічному змішувачі бар'єрного типу за трьох варіантів введення диспергованого матеріалу в дисперсійне середовище.

В якості критерія ефективності змішування полімерів прийнято величину зміни концентрації диспергованого матеріалу в дисперсійному середовищі, а також зміни рівномірності температур суміші при проходженні зон гомогенізації в черв'ячному каналі та змішувачі на різних перерізах їх робочих каналів.

Математична модель багатокомпонентної суміші, частковим випадком якої є матеріал в зоні змішування, і її дискретизація методом скінченних елементів (МСЕ) представлена в роботі [320].

Рух суміші та її складових розглядається в даній роботі в рамках механіки суцільних середовищ з наступними припущеннями:

1) Суміш складається з окремих взаємно проникливих компонент, що заповнюють один і той же об'єм. Кожна компонента є неперервним однорідним середовищем (континуумом), стан якого безпосередньо визначається власними параметрами стану.

2) Для кожної компоненти середовища задовольняються закони збереження маси, імпульсу та енергії. Маса, імпульс та енергія суміші дорівнює сумі мас, імпульсів та енергій її компонент. Взаємодія між компонентами суміші не змінює загальну величину маси, імпульсу та енергії суміші.

Для розв'язання задач змішування спочатку розв'язується термомеханічна задача розподілу швидкостей та стану рідини, а потім на її основі – задача масообміну шляхами дифузії та конвекції.

Кінематика руху багатофазного середовища досліджується з позиції Ейлера, тобто всі подальші висновки базуються на розгляді не окремих елементів середовища, а того, що відбувається в даній точці простору з координатами x^1, x^2, x^3 . Геометричні координати простору x^i і час t носять назву змінних Ейлера.

Рух в розумінні Ейлера вважається відомим, якщо всі невідомі величини (переміщення, швидкості, прискорення і т. д.) визначені як функції x^i і t . При фіксованих x^i і змінному t ці функції описують зміну з часом в даній точці простору основних параметрів, що належать різним частинкам середовища, які проходять через цю точку.

Швидкість руху окремої фази визначається по витраті її за одиницю часу через одиницю площі перерізу каналів, де рухається фаза.

Представимо основні співвідношення МСС у вигляді системи диференціальних рівнянь в ейлерових координатах для стаціонарних процесів:

- рівняння руху:

$$\nabla \cdot \hat{\sigma} + \vec{f} = \rho \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{v} ,$$

- рівняння збереження енергії:

$$c_T \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = \vec{\nabla} \cdot (\lambda_T \vec{\nabla} T) + \hat{\sigma} \cdot \hat{\zeta} + Q_{(v)} ,$$

- рівняння дифузії:

$$\phi \nabla^2 C = \vec{v} \cdot \vec{\nabla} C ,$$

- рівняння збереження маси:

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 ,$$

де ρ – маса одиниці об'єму (густина) матеріалу;

\vec{v} – вектор швидкості точки тіла;

\vec{f} – вектор зовнішньої сили, що діє на одиницю об'єму тіла;

$\hat{\sigma}$ – тензор напружень;

$\vec{\nabla} \vec{v}$ – градієнт вектора швидкості;

$Q_{(v)}$ – віднесена до одиниці маси швидкість зовнішнього об'ємного притоку тепла разом з іншою немеханічною енергією;

E – питома внутрішня енергія (внутрішня енергія одиниці маси тіла);

C – концентрація обраного компонента;

ϕ – коефіцієнт дифузії.

До даної системи рівнянь необхідно також додати геометричні рівняння Коші:

$$\hat{\varepsilon} = \frac{1}{2} \left(\vec{\nabla} \vec{u} + \left(\vec{\nabla} \vec{u} \right)^T \right) ,$$

$$\hat{\zeta} = \frac{1}{2} \left(\vec{\nabla} \vec{v} + \left(\vec{\nabla} \vec{v} \right)^T \right) ,$$

які зв'язують тензор деформацій $\hat{\varepsilon}$ з вектором переміщень \vec{u} та тензор швидкостей деформацій $\hat{\zeta}$ з вектором швидкостей \vec{v} .

Для замикання системи рівнянь до неї треба приєднати рівняння стану:

$$\hat{\phi}(\hat{\sigma}, \hat{\varepsilon}, \hat{\zeta}, T) = 0 ,$$

які дозволяють описати основні властивості матеріалів реальних тіл. Реологічні властивості суміші моделювали за формулою [319]:

$$\lg \mu_c = \alpha \lg \mu_1 + (100 - \alpha) \lg \mu_2$$

де μ_c – в'язкість суміші;

μ_1 – в'язкість дисперсійного середовища;

μ_2 – в'язкість диспергованого матеріалу;

α – концентрація диспергованого матеріалу.

Процес змішування двох полімерів, або полімерів з іншими інгредієнтами в черв'ячному каналі, розглядається в двох варіантах їх введення згідно схем, представлених на рис. 8.6:

1) диспергований матеріал вводиться біля осердя шнека (див. рис. 8.6, *а*), та

2) диспергований матеріал вводиться біля зовнішнього циліндра (див. рис. 8.6, *б*) при різних умовах обертання шнека та циліндра і при різних співвідношення в'язкостей диспергованого матеріалу до дисперсійного середовища.

З метою дослідження ефективності використання динамічних змішувачів бар'єрного типу проводили чисельне моделювання за умов введення диспергованого матеріалу безпосередньо у вхідний кільцевий зазор змішувача (див. рис. 8.6, *в*). Для наочності експерименту різниця температура диспергованого і дисперсійного середовища була прийнята 100° .

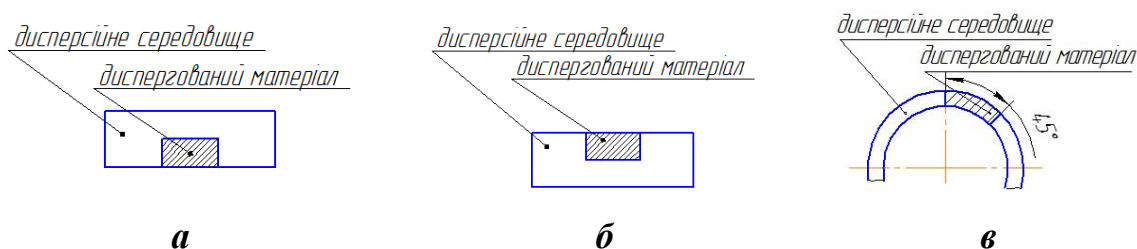


Рис. 8.6. Схема введення полімерів диспергованого матеріалу в дисперсійне середовище:

а – диспергований матеріал вводиться в гвинтовий канал біля осердя шнека;

б – диспергований матеріал вводиться в гвинтовий канал біля внутрішньої поверхні циліндра;

в – диспергований матеріал вводиться у вхідний кільцевий зазор бар'єрного змішувача

В якості конструктивних параметрів зони гомогенізації екструдера прийнято:

діаметр осердя шнека – 72 мм,
внутрішній діаметр циліндра – 90 мм,
довжина зони гомогенізації – 300 мм,
швидкість обертання шнека – 8 рад/с,
швидкість осьової подачі рідин 0,1 м/с.

Конструктивні параметри динамічного змішувача наведені на рис. 8.7.

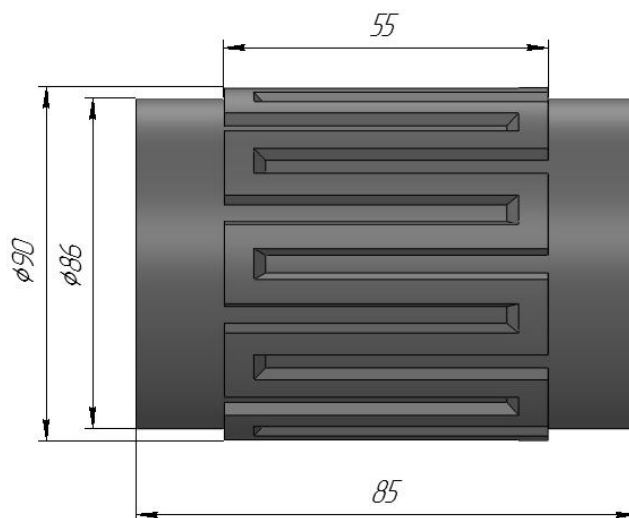
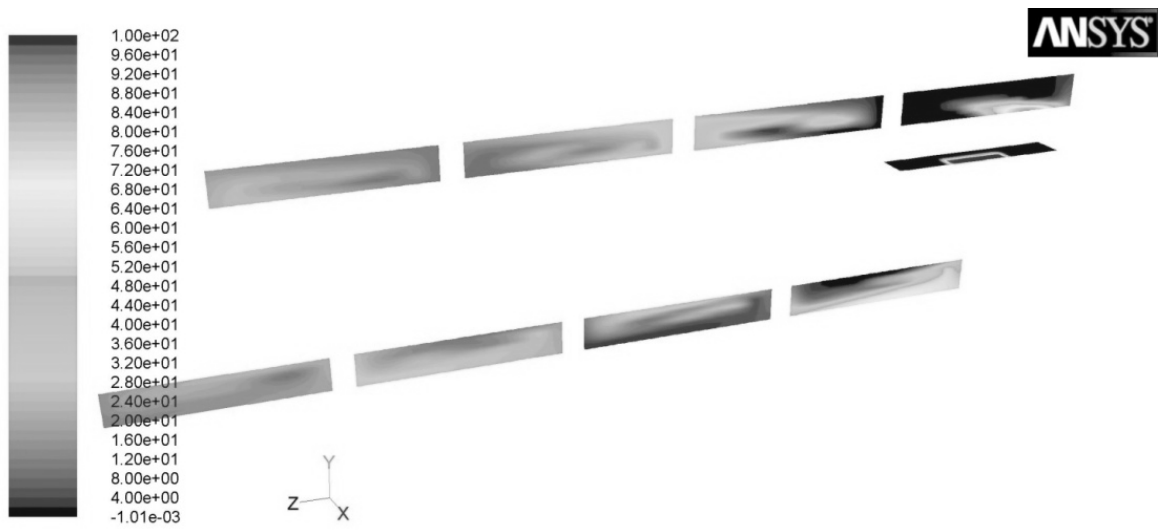


Рис. 8.7. Конструктивна схема динамічного змішувача

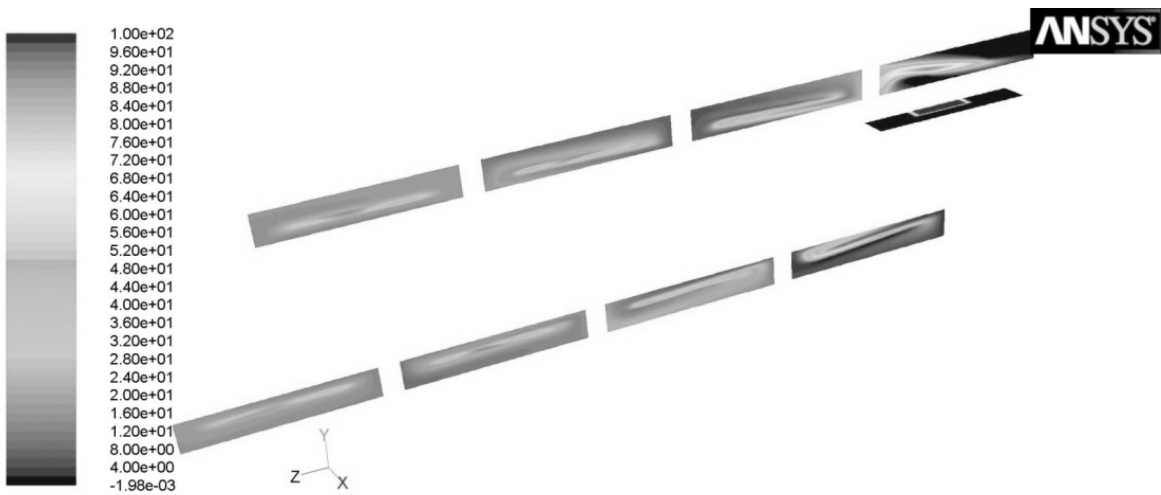
Чисельні дослідження процесу змішування в черв'ячному каналі проведені за допомогою пакету Ansys Fluent, а динамічного змішувача – пакету Ansys Polyflow, що входять до складу програмного комплексу ANSYS Academic Teaching POLYFLOW [323].

Результати чисельних досліджень процесу змішування в в гвинтовому каналі екструдера при різних варіантах введення диспергованого матеріалу в дисперсійне середовище (див. рис. 8.6, а, б) показали, що внаслідок обертового руху шнека спостерігається перерозподіл концентрації диспергованого матеріалу в дисперсійному середовищі по мірі їх руху вздовж гвинтового каналу [323].

Змішування за умови рівних в'язкостей компонентів відбувається активніше при введенні диспергованого матеріалу біля обертової поверхні, так як відбувається прилипання матеріалу до рухомої поверхні, що підтверджує більш інтенсивне усереднення концентрації компонентів по мірі руху в гвинтовому каналі екструдера (рис. 8.8).



a



б

Рис. 8.8. Розподіл концентрації диспергованого матеріалу в дисперсному середовищі в площинах осьового перетину гвинтового каналу:

a – диспергований матеріал вводиться біля осердя шнека;

б – диспергований матеріал вводиться біля циліндра

В реальних експериментах важко визначитися, на якій глибинні в зоні змішування потрібно вводити більш в'язкий полімер відносно основного розплаву.

На рис. 8.9 представлено результат дослідження процесу змішування полімерів з різною в'язкістю та при різних умовах обертання шнека та зовнішнього циліндра.

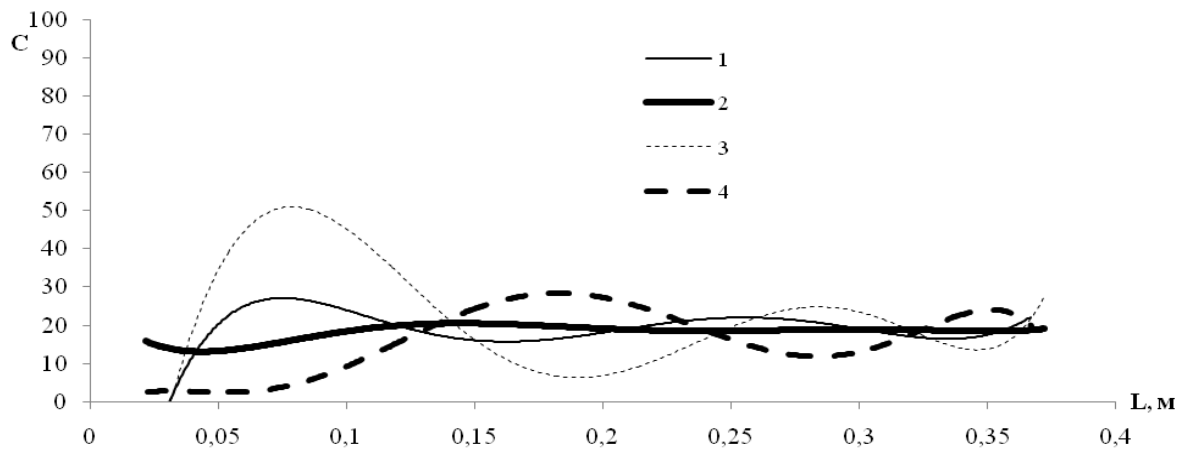


Рис. 8.9. Розподіл концентрації по довжині зони змішування при різних співвідношеннях в'язкостей диспергуючого та диспергованого (1:1, 1:100) матеріалу та при різних умовах обертання зовнішнього циліндра та шнека:

- 1 – обертний циліндр, в'язкості 1:100;
- 2 – обертний шнек, в'язкості 1:100;
- 3 – обертний зовнішній циліндр, в'язкості 1:1;
- 4 – обертний шнек в'язкості 1:1

Результати показали, що у випадку, коли в'язкість диспергуючого матеріалу більша в 50-100 разів від диспергованого, найбільш ефективно змішування відбувається в зоні біля обертового шнека, так як на більш в'язкий матеріал діють великі сили зсуву, і відбувається краще розподілення більш в'язкого матеріалу в менш в'язкому [323].

При співвідношенні в'язкостей диспергованого матеріалу до дисперсійного середовища 1:1 та введенні диспергованого матеріалу біля зовнішнього радіуса шнека (див. рис. 8.6, б) розподіл концентрації диспергованого матеріалу в дисперсійному середовищі відбувається менш активно, чим в варіанті введення згідно рис.8.6, а.

В обох варіантах введення диспергованого матеріалу в дисперсійне середовище динаміка зміни розподілу концентрацій компонентів різна. У випадку введення диспергованого матеріалу біля внутрішнього радіуса шнека швидкість змішування набагато більша.

Вже після проходження перших витків спостерігається суттєва зміна концентрації диспергованого матеріалу в дисперсійному середовищі, особливо при співвідношенні в'язкості компонентів 1:100. При співвідношенні в'язкості компонентів 1:1 ефективність змішування зменшується і необхідна довжина зони змішування повинна бути збільшена в декілька разів.

Результати досліджень ефективності використання бар'єрного змішувача (див. рис. 8.7) представлені на рис. 8.10 [323].

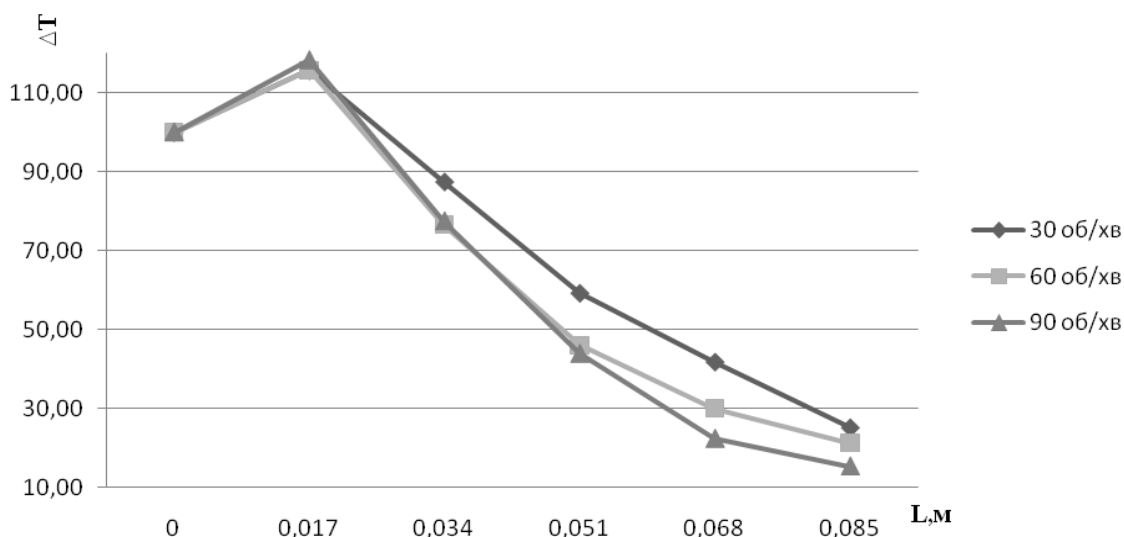


Рис. 8.10. Зміна різниці температур компонентів суміші по довжині бар'єрного змішувача

На вхідній зоні змішувача спостерігається підвищення різниці температур компонентів. Очевидно, це зумовлено ефектом входу полімеру в бар'єрні зазори і розподільчі повздовжні канали, в яких швидкості зсуву відрізняються на декілька порядків.

Це зумовлює дисипацію енергії в зазорах між гребенями і корпусом, в яких знаходиться біля 87,5% дисперсійного середовища з початковою температурою 463 К і 12,5% диспергованого матеріалу з вхідною температурою 363 К.

Очевидно все це зумовило підвищення максимальної різниці температур в суміші зі 100° до 118°.

При подальшому проходженні суміші по каналах змішувача різниця температур в кожному з його послідовних перерізів зменшується. Мінімального значення різниці температур полімерної суміші у кінцевому вихідному кільцевому перерізі змішувача досягає при швидкості обертання 90 об/хв і становить 15°.

Зменшення швидкості обертання змішувача з 90 обертів до 30 призводить до підвищення різниці температур на виході з нього до 25°. Якість отриманої суміші за оцінкою по співвідношенню початкової і кінцевої різниці температур її компонентів у вхідному та вихідному перерізах за зміни чисел обертів від 30 до 90 об/хв збільшилась від 4 до 6,6 разів [323].

8.3. Ефективність екструзійного формування реактопластів з дисперсними наповнювачами у вигляді подрібненої деревини

Багато вчених [310, 312, 315, 317, 318] зазначає, що проблема дослідження процесу екструзії в шнекових (черв'ячних) машинах вирішується (у т.ч. як натурними, так і чисельними експериментами) в основному для термопластів.

Натомість для наповнених реактопластів вона практично не вивчена, що, у свою чергу, стримує впровадження нових ефективних технологій і високопродуктивного устаткування для переробки матеріалів з тверднучими (реактопластичними) полімерними матрицями.

Ще однією з особливостей реактопластів, відмінною від термопластів, є їх здатність сорбувати вологу, а також необхідність застосування твердників (в основному рідких й летючих), що (тобто гігротермічні властивості полімерних зв'язуючих) необхідно враховувати при моделюванні процесу екструзії.

Адже розвиток теорії і моделювання неізотермічних процесів екструзії тверднучих середовищ із змінними теплофізичними та реологічними властивостями є актуальним напрямком, що має важливе практичне значення.

Серед небагатьох робіт у цьому напрямку слід перш за все відзначити роботу [324], метою якої було створення наукових основ для теоретичного аналізу і розрахунку режимів екструзійної переробки наповнених реактопластів у виробі із заданими властивостями, а також, на прикладі реактопластів з деревним наповнювачем, проведення експериментальної перевірки розроблених математичних моделей та дослідження макрокінетичних закономірностей екструзії подібних матеріалів у шнекових машинах.

Експериментальні дослідження були виконані з використанням неруйнівних акустичних методів вимірювання фізичних величин.

При моделюванні процесів екструзії переробки наповнених реактопластів аналізувалися роботи Басова Н.І., Бостанджіяна С.А., Боярченка В.І., Бернхардта Е., Ваганова Д.А., Герасименка В.А., Гузя О.М., Друянова Б.А., Жиркова П.В., Іванова А.В., Ликова А.В., Малкіна А.Я., Мак-Келві Д., Облівіна А.Н., Рудобашта С.П., Слободкіна Л.С., Столина С.А., Тадмора З., Торнера Н.В., Тябіна Н.В., Хашина Е., Фудзі Т., Фішера Р., Угольєва Б.Н., Черепанова Г.І., Шубіна Г.С., Шведова Б.А., Янкова В.І. та ін.

Екструдер розглядався як замкнута підсистема, яка обмінюється з навколишнім середовищем тільки енергією у формі теплоти. Видалення розчинника з реактопласту здійснюється за його межами в конвективній сушарці. Сукупність цих апаратів (підсистем) утворює єдину систему. Всі елементарні стадії (живлення, стиснення, дозування, формування, теплова обробка) розділені в просторі і часі та розташовані послідовно.

Залежно від величини зовнішнього навантаження і рецептури, наповнені реактопласти знаходяться в різних станах. При об'ємній частці реактопластичної смоли, меншої пористості скелета, що складається з частинок наповнювача, суміш здатна деформуватися під дією стискаючих зусиль, і за своїми властивостями є *сипким матеріалом*.

У разі, коли розчин смоли повністю заповнює порожнини між частинками наповнювача, суміш є *нестискаємою* та її пористість дорівнює нулю. У такому стані суміш розглядається як високонаповнена суспензія з реологічними властивостями *бінгамовської рідини*.

Перехід наповненого реактопласту з сипкого стану в стан нестисливої рідини виконується на кордоні між зонами стиснення і дозування.

Умови зв'язку між макрокінетичними параметрами екструзійного формування (поля температури, тиску, конверсії – *мономера в полімер*) і властивостями реактопластів визначаються залежністю між складом, властивостями компонентів і динамікою їх зміни в процесі переробки.

Дане положення є основою концепції прогнозування властивостей реактопластичних композитів, виходячи з початкових властивостей компонентів, рецептури композиції та умов її переробки у виріб.

Реактопластична композиція розглядається як трифазна система, що складається з частинок наповнювача, розчину полімеру і газу в порах. Температурні зміни теплофізичних і механічних властивостей компонентів наповнювача є оборотними. Для полімерної матриці аналогічні властивості змінюються необоротно в результаті конверсії.

Розроблена математична модель [324] використовувалася при проектуванні режимів екструзії реактопластів на основі подрібненої деревини і фосфогіпсу, а в якості полімерного зв'язуючого використовувався водний розчин карбамідної смоли.

Перевірка адекватності математичної моделі здійснювалася порівнянням розрахункових параметрів екструзії наповнених реактопластів з даними експериментальних вимірювань. Досліджувалися композиції різних рецептур на основі водного розчину карбамідного полімеру, деревної тирси і фосфогіпсу.

Тестові випробування проводилися на екструдері з діаметром черв'яка $4 \cdot 10^{-3}$ м і довжиною каналу 0,8 м. Порівнювалися розрахункові та експериментальні значення температури в різних перетинах каналу, тиску, теплофізичних і механічних властивостей композиту. Перевірка показала, що експериментальні дані задовільно узгоджуються з розрахунком.

Було зазначено, що проектування режимів екструзії реактопластів у шнекових машинах можливо, якщо відомі закономірності зміни макрокінетичних параметрів від частоти обертання шнека і умов теплообміну з навколишнім середовищем.

Чисельний експеримент [324] проводився при варіюванні незалежних змінних у таких межах:

частота обертання шнека – від $0,1 \text{ с}^{-1}$ до $2,0 \text{ с}^{-1}$;

кут гвинтової нарізки шнека – від 10° до 25° ;

коефіцієнт тепловіддачі – від $0 \text{ Вт/м}^\circ\text{К}$ до $200 \text{ Вт/м}^\circ\text{К}$;

рецептура композиції:

масова частка карбамідної смоли – 0,3;

масова частка деревної тирси – від 0,05 до 0,1;

масова частка фосфогіпсу – від 0,6 до 0,7.

Зміна реологічних властивостей суміші по довжині каналу за рахунок неізотермічності і конверсії є причиною появи нелінійного профілю тиску. На початковій ділянці каналу найбільш сильно змінюється температура, а конверсія невелика через малий час перебування. Тому тут характерним є сильне падіння градієнта тиску і нелінійний ріст тиску.

У міру просування суміші до виходу з каналу її температура нагрівання в адіабатичних умовах сповільнюється, а конверсія зростає. За певних витрат може наступити момент, коли градієнт тиску на виході каналу почне збільшуватися. У результаті відбувається лавиноподібне наростання тиску в каналі. На практиці це відповідає умовам закупорки формуючого каналу, коли суміш втрачає властивість текучості.

Поздовжній профіль тиску змінюється при теплообміні з навколишнім середовищем. Розрахунки показують, що регулювати тиск перед формуючою головкою при постійній потужності доцільно шляхом охолодження початкової ділянки каналу і нагріву наступного.

Така комбінація "охолодження – нагрівання" по зонах каналу екструдера усуває перегрів суміші (теплове займання) і знижує ймовірність передчасної втрати її плинності за рахунок конверсії смоли. На практиці це простежується при малих витратах, коли формуються вироби складного профілю з тонкими стінками.

На стадії теплової обробки в композиційному матеріалі формуються неоднорідні поля температури, вологості, конверсії. Тому локальні і макровластивості матеріалу не збігаються. Останні визначаються в результаті осереднення перших. При цьому внаслідок розтягування шарів з низькою конверсією можливо поява дефектів у вигляді розривів суцільності тіла реактопласту.

Умови сушки також справляють істотний вплив на всі досліджувані властивості матеріалу.

Результати багатоваріантного розрахунку по моделі використовувалися в комплексі науково-дослідних і дослідно-конструкторських робіт під час створення промислової технології та обладнання для виготовлення профільних виробів, що застосовуються в будівництві малонавантажених, допоміжних і теплозахисних елементів.

Вироби виготовлялись екструзією високонаповнених композицій, що складаються з фосфогіпсу, водного розчину карбамідної смоли і невеликої кількості гашеного вапна. Одержувані профільні вироби за своїми механічними властивостями є повноцінними замінниками профілів з дорогих термопластів, а по вогне- та теплостійкості мають незаперечні переваги перед ними [324].

Оптимальними виявилися сировинні суміші, що містять близько 25% розчину карбамідної смоли концентрацією 65 мас. %. Композиції з меншим вмістом смоли (що бажано в цілях зниження вартості виробів) мають високу жорсткість. Практика показала, що навіть при високих градієнтах тиску неможливо одержувати з них вироби з тонкими стінками й однорідної структури.

Було також експериментально досліджено, що вплив низькочастотного УЗ інтенсивністю близько 20 кВт/м^2 на композиції в процесі їх екструзування дозволяє підвищити плинність сумішей, зменшити контактне тертя між сумішшю і стінками формуючої головки й інтенсифікувати процес затвердіння карбамідної смоли. Це явище було покладено в основу при розробці технології екструзійного формування профільних виробів з наповнених реактопластів.

На відміну від відомих способів інтенсифікації екструзії полімерних матеріалів потужним УЗ, в яких застосовується безперервне озвучування середовища, було використано *імпульсний* (короткочасний) вплив УЗ на середовище. Тривалість імпульсу становила 2–5 с. Це запобігає механічній деструкції смоли при збереженні інших позитивних ефектів УЗ-впливу.

За даною технологією [324] була виготовлена дослідна партія профільних виробів, які використовувалися для заміни аналогічних виробів з алюмінію і термопластів.

При цьому дисертантом [324] була задекларована така наукова новизна отриманих результатів.

1) Розроблено нові математичні моделі екструзії і теплової обробки наповнених розчинів реактопластів. Сформульовано умови зв'язку між макрокінетичними параметрами процесів переробки та фізико-механічними властивостями композиту. Моделі універсальні, і можуть використовуватися для проектування нових композиційних матеріалів, одержуваних по екструзійній технології переробки реактопластів у шнекових машинах.

2) Запропоновано методику для експериментального визначення замикаючих рівнянь математичних моделей. Отримано нові експериментальні дані по компресійним, реокінетичним, теплофізичним, термодинамічним, механічним і гіротермічним властивостям полімерних зв'язуючих, а також деревних й інших дисперсних наповнювачів. Вони дозволяють провести чисельне моделювання на ПЕОМ екструзії дисперснонаповнених реактопластів.

3) Встановлено макрокінетичні закономірності екструзії в шнекових машинах реактопластів з деревними та іншими дисперсними наповнювачами. Висока ефективна в'язкість подібних композицій і хімічне джерело теплоти обмежують умови екструзії за швидкістю обертання шнека і теплообміну з навколишнім середовищем. Показано, що проектування нових композитних матеріалів з наповнених реактопластів неможливо без урахування умов їх переробки.

4) Розроблено метод вимірювання глибини конверсії розчинів термореактивних полімерів за кількістю зв'язаного розчинника. Експериментально показано, що кількість сорбованої карбамідною і фенольною смолою води пропорційна концентрації метилольних груп.

5) Розроблено новий спосіб екструзії високонаповнених реактопластів, заснований на ефектах, що виникають при високочастотній (УЗ) вібрації стінок формуючого каналу.

На основі математичних моделей розроблено алгоритми та ПЕОМ-програми для проектування властивостей і технологічних режимів екструзії

наповнених реактопластів, які можуть використовуватися при створенні нових композиційних матеріалів і конструюванні шнекових машин.

Таким чином, проведені дослідження показали, що, окрім формування широкого спектру виробів з термопластів, використання методу екструзії при формуванні виробів з реактопластів є насамперед доцільним при використанні саме високов'язких реактопластичних зв'язуючих, що містять дисперсні наповнювачі.

При цьому є також доцільним використання короткочасної низькочастотної УЗ-обробки, що дозволяє підвищити гомогенність і плинність реактопластичних полімерних сумішей, зменшити контактне тертя між сумішшю і стінками формуючої головки екструдера й інтенсифікувати процес затвердіння полімерного зв'язуючого у складі «смола + твердник».

ТЕМА 9. ПРОСОЧУВАЛЬНО-СУШИЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ПРЕПРЕГІВ

У розділі 1 було зазначено, що в технології одержання препрегів ключовою ланкою є просочувально-сушильні лінії. При цьому вертикальний тип просочувально-сушильного обладнання, на відміну від просочувально-сушильного обладнання горизонтального типу, дозволяє істотно економити виробничі площі, що є важливим чинником [274].

Не менш важливим є досягнення енергозощадження базового технологічного процесу одержання препрегів, а саме просочення, наприклад, за рахунок використання УЗ. Тому представляє безперечний інтерес розгляд деяких особливостей існуючого просочувально-сушильного обладнання вертикального типу, в т.ч. для просочення склотканин, а також напрямів досягнення енергозощадження при виробництві препрегів.

9.1. Вітчизняне устаткування для виробництва та переробки препрегів

Серед вітчизняних виробників просочувально-сушильного обладнання слід перш за все виділити ВАТ "Український науково-дослідний інститут технології машинобудування" з м. Дніпропетровська [275]. Це головна організація Національного космічного агентства України з комплексного забезпечення технологій виробництва ракетно-космічної техніки та виробів народно-господарського призначення.

Просочувально-сушильне обладнання, що випускається вищевказаним підприємством, призначене для виготовлення препрегів, рулонних і шаруватих пластиків, а також інших виробів з ПКМ, що виготовляються методами намотування, пошарової викладки і пресування.

У комплект устаткування для виготовлення та переробки препрегів входять:

- 1) машина просочувально-сушильна типу МПТ-3М;
- 2) машина для різання тканини типу МРТ;
- 3) верстат перемотувального типу СПК;
- 4) верстат намотувальний типу СПН;
- 5) піч аеродинамічного підігріву типу АРП.

Продуктивність комплекту вищевказаного комплекту обладнання по наповнювачу (наприклад, склотканині) становить $(200 - 400) \text{ м}^2/\text{год}$ (залежно від її товщини).

Технологія виробництва і переробки препрега включає наступні етапи:

- обробка рулонного наповнювача на просочувально-сушильній машині МПТ-3М (видалення пилу, бруду, операції просочування і сушіння);
- порізка одержаного препрега на смуги;
- зварювання смуг препрега у більш довгі смуги;

- точне перемотування довгих смуг у бобіни;
- установка бобін на супорт намотувального верстата;
- намотування різноманітних виробів у формі тіл обертання (з можливістю переходу препрега в пластик як на самому верстаті, так і окремо – в печі АРП).

Основні технічні характеристики комплекту вищевказаного обладнання:

- займана площа, м^2 – 350;
- витрата технічної води, $\text{м}^3/\text{год}$ – 2;
- витрата стислого повітря (тиск 60 МПа), м^3 – 5;
- установча потужність електрообладнання, кВт – 400;
- маса комплекту (з поверховим пресом), тонн – 280;
- кількість персоналу (операторів), чол./зміну – 8.

Окремо варто зупинитись на характеристиках просочувально-сушильної машини МПТ-3М (див. рис. 9.1), що входить до складу вищевказаного комплекту обладнання.

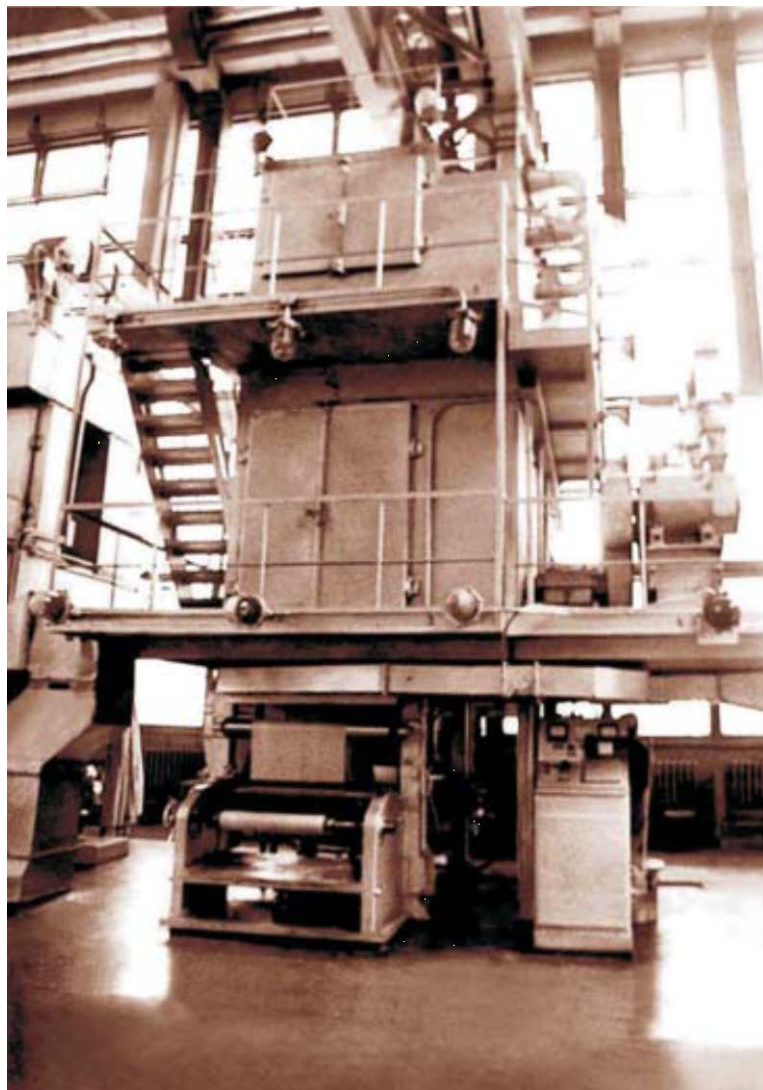


Рис. 9.1. Просочувально-сушильна машина МПТ-3М вітчизняного виробництва

Просочувально-сушильна машина призначена для просочування ПЗ й високоінтенсивного сушіння рулонних тканих наповнювачів, які застосовуються у виробництві шаруватих пластиків, фольгованих діелектриків, електро- і теплоізоляційних матеріалів, а також для виробництва рулонних склопластиків типу РСТ.

Блок поглибленого дозованого просочення машини МПТ-3М відповідає кращим світовим аналогам. Він містить автономний регульований привід прецизійних віджимних валків, а також вузли попереднього поверхневого змочування полотна, рівномірного розподілу по ширині полотна й проміжного віджиму, що пов'язаний з механізмами тонкого регулювання зазору між валками.

Аеродинамічний спосіб нагрівання й циркуляції теплоносія в сушильних зонах вигідно відрізняє машину МПТ-3М від закордонних і вітчизняних аналогів, забезпечуючи їй високу економічність.

Сушильна камера машини містить два роторні теплогенератори, що забезпечують нагрівання й автономне підтримання заданої температури теплоносія в кожній із зон сушіння. При цьому дві сушильні зони використовуються для сушіння просоченого полотна, а третя (середня) зона використовується для попереднього сушіння полотна перед його просочуванням.

Система автоматичного регулювання забезпечує контроль і регулювання основних параметрів, що гарантує високу якість препрега й виробів з нього.

Технічні характеристики машини МПТ-3М такі:

продуктивність по склотканині, м/год	– 0,2–200;
ширина полотен, що просочуються, мм	– 1200;
температура термозварювання полотен, °С	– 275;
питомий тиск при термозварюванні, МПа	– 5;
кількість полотен, що одночасно просочуються	– 1;
максимальна температура в зонах сушіння, °С	– 150;
максимальне зміщення кромки при намотуванні просоченого полотна в рулон, мм	– 1,5–5;
витрати стислого повітря ($P_n = 0,6$ МПа), м ³ /год	– 2;
витрати технічної води ($P_n = 0,2$ МПа), м ³ /год	– 3;
максимальне зусилля натягнення тканини, кг	– 50;
регулювання основних режимних параметрів	– автоматичне;
номінальна потужність, що споживається, при температурі 150 °С, кВт	– 120;
габарити, мм	– 7200 x 4400 x 7400;
маса, кг	– 9500.

У комплект може бути включений поверховий прес. При його наявності можливе одержання листового пластику, як чистого, так і фольгованого, або комбінованого. Вищевказане обладнання успішно використовується на підприємствах країн СНД.

9.2. Просочувально-сушильні машини російського виробництва

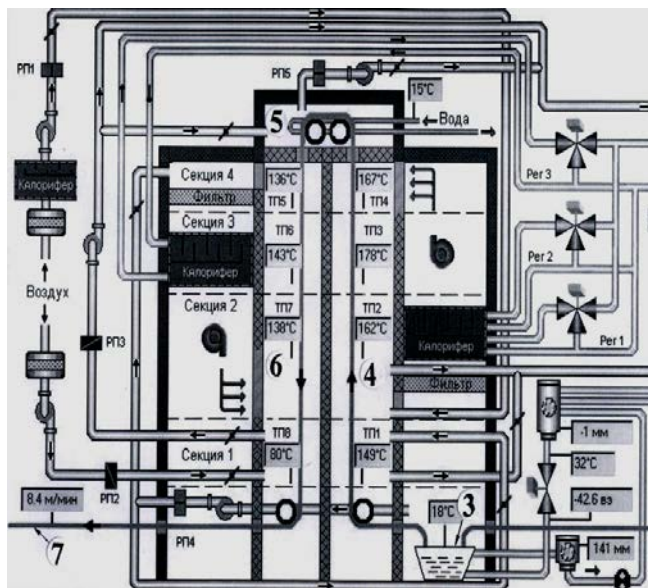
Технологічний процес просочення на промислових підприємствах Російської Федерації (далі – РФ) здійснюється в основному на просочувальних (просочувально-сушильних) машинах зі швидкістю (2 – 3) м/хв, низьковязкими просочувальними складами, що містять більше 50% (мас.) розчинника [276].

Підприємство ЗАТ «Електроізоліт» у м.Хотьково Московської обл. (РФ) є одним з провідних виробників електроізоляційних матеріалів в РФ. ЗАТ «Електроізоліт» являє собою потужну сучасну виробничу базу в комплексі з передовими технологіями, що дозволяють виробляти весь асортимент електроізоляційних матеріалів [276].

До складу основного технологічного обладнання підприємства входять як вертикальні, так і горизонтальні просочувальні машини. Однією з найбільш відомих у країнах СНД є просочувальна машина ЛЕСТ-1200, яка показана на рис. 9.2 (а, б), де на рис. 9.2, а показаний зовнішній вигляд машини, а на рис. 9.2, б – схема автоматизованої системи управління (далі – АСУ) машини.



а



б

Рис. 9.2. Просочувальна машина ЛЕСТ-1200 російського виробництва:

а – зовнішній вигляд машини; б – схема АСУ машини;

1 – склотканина, напрямок руху;

2 – вузол склеювання (з'єднання перезаправних рулонів),

3 – ванна для просочувального складу;

4 – висхідна шахта сушильної камери з чотирма тепловими зонами;

5 – перевалочні вали, що охолоджуються водою;

6 – низхідна шахта сушильної камери з чотирма тепловими зонами;

7 – препрег

Вертикальна просочувальна машина ЛЕСТ-1200 – це конструктивно складна машина. Її застосування дозволяє одержувати широкий асортимент випускаємої продукції і напівфабрикатів (препрегів), причому основне технологічне обладнання розміщено у вибухобезпечній зоні.

Протягом усього часу просочення потрібно підтримувати постійну температуру у восьми зонах сушильної камери просочувальної машини, температуру і в'язкість просочувального складу (лаку), а також зусилля натягнення та швидкість протягання полотна.

Значення температури і швидкості залежать від обраного технологічного режиму. Нагрівання сушильної камери здійснюється шляхом подачі теплоносія (синтетичного масла), нагрітого до (250 – 290) °С, в калорифери.

Першою операцією при запуску просочувальної машини є заправка полотна крізь стрічкопротяжний тракт. Далі запускають система вентиляції, виставляють необхідну за технологічним регламентом витрату повітря і значення температури повітря в сушильній камері.

За тепловим режимом сушильна камера розбита на дві гілки (висхідна і спадна). У свою чергу, кожна гілка розбита на чотири секції, які відповідають поверхам сушильної камери. По досягненню заданої температури (прогріву сушильної камери) виставляють швидкість руху полотна.

Для зниження температури перевалочних валків подається охолоджена вода, при цьому на валках також передбачений обдув полотна повітрям. Для підтримання температури просочувального розчину в «сорочку» ванни і в «сорочку» ємності подається нагріта вода. Температура просочувального розчину (лаку) в ємності регулюється витратою води.

При проходженні полотна через сушильну камеру відбуваються два процеси: випаровування розчинника (летючих компонентів) і часткове затвердіння ПЗ. При надходженні полотна в сушильну камеру температура підтримується трохи нижче точки кипіння розчинника, а потім поступово підвищується. Ажде занадто швидко випаровування розчинника може викликати появу на поверхні просоченої тканини здуття, кратерів й ін. дефектів.

Коли полотно при проходженні сушильної камери досягає зони з температурою кипіння розчинника, останній в основному повинен бути вилучений з плівки зв'язуючого. При цьому в'язкість ПЗ повинна бути досить низькою, щоб не затримувався вихід розчинника з внутрішніх шарів.

Температура в сушильній камері регулюється таким чином, щоб наприкінці сушіння ПЗ було в стадії «В». Щоб уникнути переходу ПЗ в стадію «С», температура в зоні перед виходом полотна з сушильної камери знову знижується за допомогою системи валиків, охолоджуваних водою.

Для зварювання кінців з'єднувальних рулонів склотканини передбачений зварювальний пристрій. В залежності від температури в сушильній шахті, швидкості протягування полотна, товщини тканини і кількості нанесеного лаку випаровують різну кількість розчинника. Відсмоктування повітря з камери

здійснюється по спеціальним коробам. У просочувальній машині встановлені датчики газоаналізаторів довибухових концентрацій пароповітряних сумішей.

На цьому підприємстві також випускається просочувальна машина марки «ИНТ-598-000» (див. рис. 9.4) [277].

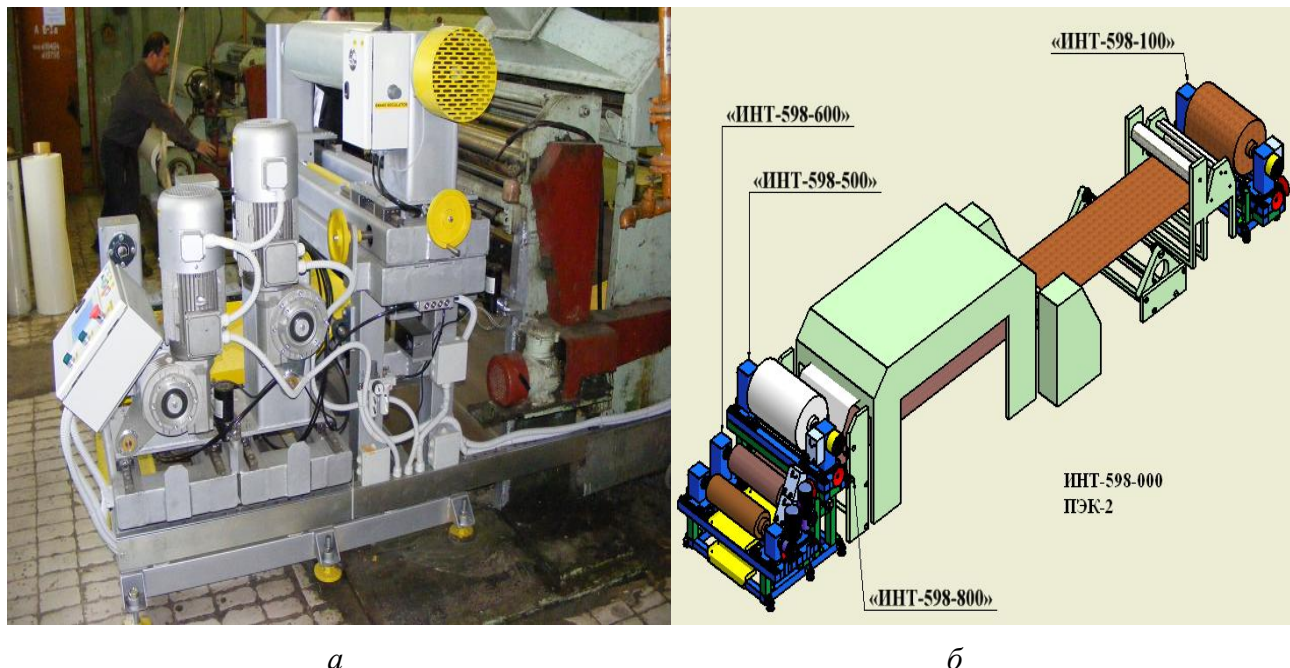


Рис. 9.4. Машина просочувальна марки «ИНТ-598-000» російського виробництва:

а – загальний вигляд машини; *б* – схема основних пристроїв машини

Машина просочувальна «ИНТ–598-000» (глибока модернізація машини ВЕК-2, із застосуванням АСУ) застосовується для розмотування рулонів з заготовкою і плівкою, нанесення лаку на плівку, сушіння і склеювання із заготовкою з нанесеним лаком, з подальшим намотуванням готового продукту в рулони з контрольованим натягненням.

Машина просочувальна «ИНТ–598-000» може застосовуватися як для виробництва електроізоляційної стрічки на тканинній основі, так і для виробництва електрокартону.

На Відпускний пристрій («ИНТ–598-100») для розмотування рулону заготовки встановлюється рулон із заготовкою. Полотно заготовки проходить через лакувальний вузол, гріючий вал і потрапляє на каландр, що задає лінійну швидкість машини.

На Відпускний пристрій («ИНТ–598-500») для розмотування рулону плівки також встановлюється рулон з плівкою. Плівка проходить через лакувальний вузол, сушильну зону і потрапляє на каландр, де поєднується і склеюється під впливом тепла і тиску з полотном заготовки.

Готовий продукт – наклеєна на заготовку плівка – виходить із каландра, і пройшовши зону охолодження під сушильною зоною, по роликах потрапляє на

Намотувальний пристрій («ІНТ-598-600») з тензометричною системою контролю щільності намотування полотна і системою контролю положення кромки полотна.

Суорти намотувального пристрою розташовані на напрямних, і за допомогою приводу (АКТУАТОРА) мають можливість зміщуватися перпендикулярно осі намотування полотна на відстань ± 25 мм. Це поперечне переміщення необхідно для забезпечення стабільного положення полотна на намотуючому барабані. Положення полотна контролюється датчиком, який розташовується між каландром і намотувальним пристроєм.

Оператор має виносний пульт управління лінією з інформаційною панеллю, на якій задається і висвічується наступна інформація:

- лінійна швидкість полотна;
- зусилля натягнення;
- заданий діаметр рулону,
- температура в сушильній зоні та інші параметри.

Інформація з пульта управління контролера надходить на комп'ютер, що знаходиться в операторській. На комп'ютері відображається поточна інформація роботи лінії і створюється архів даних.

АСУ забезпечує контроль всіх параметрів роботи машини, зокрема:

- натягнення слядяного паперу й полотна склотканини,
- суміщення полотна склотканини і паперу,
- обрив паперу,
- температуру в сушильній зоні тощо.

Контроль, введення і відображення всієї необхідної інформації може здійснюватися з панелі оператора або з центрального комп'ютера.

Управління запуском і роботою лінії здійснюється програмованим логічним контролером фірми SIEMENS Simatic S7-300 313C-2DP, встановленим в шафі. Там же змонтовані автомати, пускачі та частотні перетворювачі для запуску механізмів лінії, а також реле управління клапанами.

До числа сервісних налаштувань входять налаштування параметрів пропорційно-інтегрально-диференціальних регуляторів (ПІД) підтримання заданої температури в регістрах і колекторі печі, а також параметрів ПІД, підтримання заданого зусилля натягнення намотування й розмотування.

Також хотілося б відзначити ще одну просочувальну машину марки УПСТ-300 російського виробництва (див. рис. 9.5), розміщену на ділянці з виробництва препрегів на основі скляних, вуглецевих і органічних волокон Воскресенського експериментально-технологічного центру Всеросійського інституту авіаційних матеріалів (ВІАМ) по спеціальних матеріалах (м. Воскресенськ, РФ) [278].

Просочувальна машина УПСТ-300 являє собою установку з вертикальним розташуванням сушильної камери з трьома зонами сушки для видалення летючої частини ПЗ, а саме розчинника.



Рис. 9.5. Просочувальна машина марки УПСТ-300 російського виробництва

На просочувальній машині УПСТ-300 виготовляються препреги для ПКМ на основі вуглецевих наповнювачів типу ЕЛУР і УОЛ (шириною до 300 мм) і розчинних зв'язуючих. Одержуваний вуглецевий препрег має такі розміри: діаметр – до 400 мм, довжина – 300 мм, маса – до 15 кг.

Установка також дозволяє виготовляти препреги зі склотканини типу Т-10-80, вуглецевої тканини типу УТ-900 та органічної тканини СВМ.

9.3. Просочувально-сушильні машини вертикального типу для просочення склотканин європейського виробництва

Серед європейських виробників просочувально-сушильних машин вертикального типу для просочення склотканин слід відзначити компанію Mikrosam AD (Македонія) [279], яка понад 20 років спеціалізується на проектуванні і виробництві намотувальних і викладочних верстатів, а також вертикальних просочувальних установок для одержання препрегів з довговолокнистого наповнювача – тканинного, стрічкового і джгутового.

Так, просочувальна установка моделі LI 300 (див. рис. 9.6, а,б) призначена для автоматизованого виготовлення препрегів на основі різних армуючих тканин шириною до 2000 мм (поверхнева щільність – від 20 г/м² до 600 г/м²) зі швидкістю руху полотна до 20 м/хв.

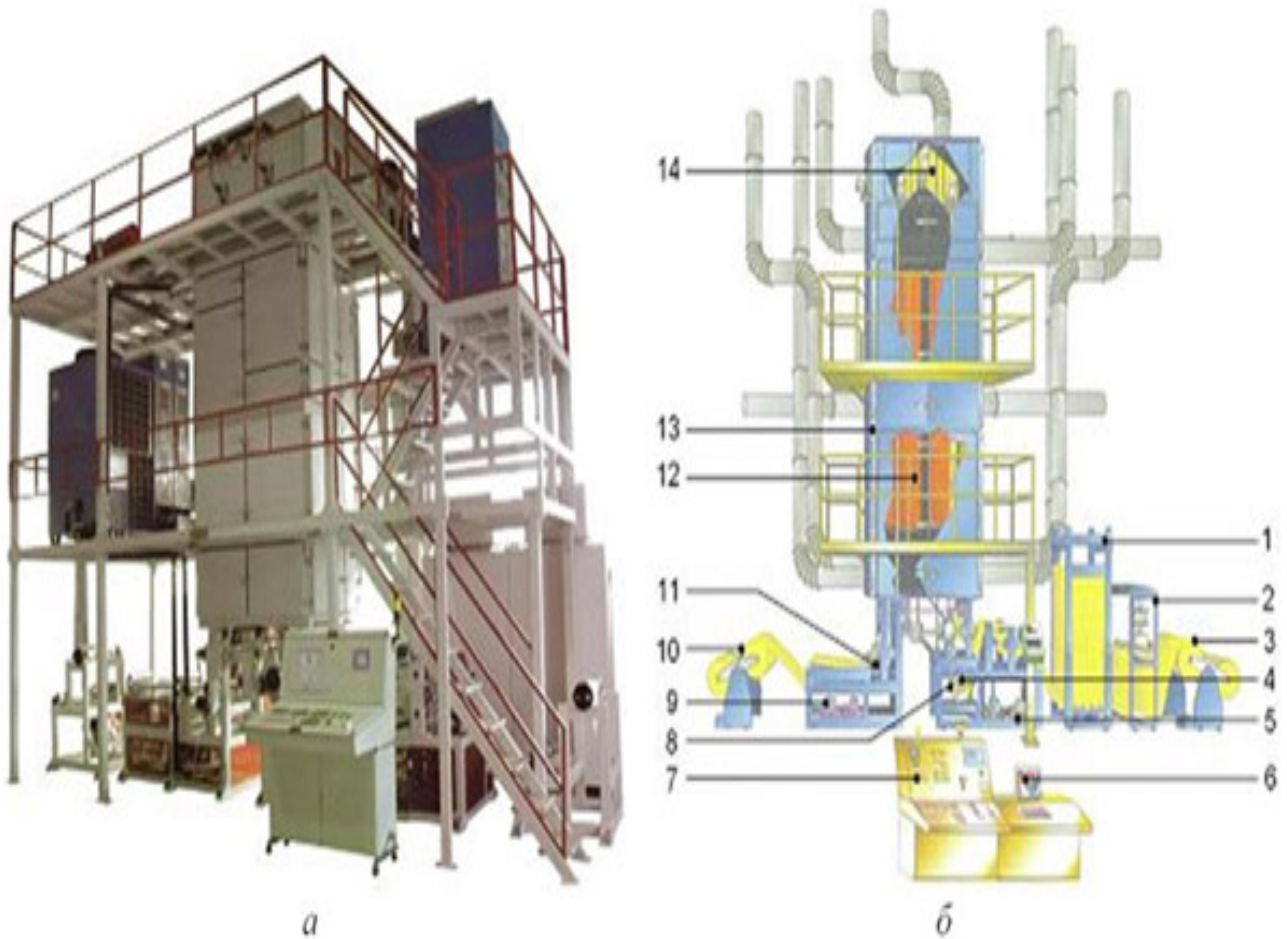


Рис. 9.6. Просочувальна установка моделі LI 300 для виготовлення тканого препрега (виробник – Македонія):

а – зовнішній вигляд просочувальної установки;

б – схема просочувальної установки;

1 – накопичувач тканини при зміні віддаючих валків;

2 – пристрій для з'єднання кінців тканини при зміні віддаючих валків;

3 – станція розмотування тканини з двовалковим віддаючим пристроєм і пригальмовувальним вузлом;

4 – валкова просочувальна система;

5 – подаючий пристрій з натягувачем;

6 – система SCADA контролю та управління;

7 – пульт управління; 8 – ванна з ПЗ, що обігривається;

9 – пневмо-гідравлічні пристрої для вирівнювання країв тканини;

10 – двовалковий намотчик готового препрега з блоком регулювання швидкості і натягнення; 11 – роликовий направляючий вузол з водяним охолодженням препрега; 12 – плоскі інфрачервоні випромінювачі для додаткового двостороннього нагріву препрега; 13 – вертикальна сушильна камера з регульованою вентиляційною системою нагріву препрега гарячим повітрям; 14 – роликовий вузол для зміни напрямку руху препрега

(з водяним охолодженням для запобігання прилипання препрега до поверхні роликів)

Висока, але регульована інтенсивність процесу сушіння і попереднього затвердіння термореактивного ПЗ у препрезі (а отже і продуктивність процесу) досягається головним чином за рахунок ефективного поєднання двох джерел тепла в сушильній камері (температура – від 80 °С до 250 °С), а саме конвективного (потік теплого повітря) і радіаційного.

Інша установка цієї компанії моделі PLS-25-2F (рис. 9.7) призначена для одностадійного виготовлення тканих, стрічкових і джгутових препрегів на основі скляних, вуглецевих або арамідних волокон і високов'язких ПЗ (наприклад, епоксидних), що не містять розчинники [279].



Рис. 9.7. Зовнішній вигляд установки моделі PLS-25-2F для виготовлення тканих, стрічкових і джгутових препрегів на основі високов'язких ПЗ (виробник – Македонія)

Цей безперервний процес включає в себе два основних етапи – рівномірне нанесення розплаву ПЗ на допоміжну антиадгезійну підкладку (у вигляді силіконового паперу) і подальше його перенесення на волокнистий наповнювач під тиском притиску через розділову плівку.

Максимальна ширина препрега становить 1500 мм, швидкість процесу – до 5 м/хв, температура нагріву ПЗ (теплоносій – синтетичне масло) – до 250 °С.

9.4. Просочувально-сушильна лінія вертикального типу для просочення склотканин китайського виробництва

Найбільше виробництво препрегів зараз зосереджено в країнах Південно-Східної Азії, у т.ч. в Китаї. Провідним китайським виробником просочувально-сушильних ліній різного призначення є компанія Nantong New Century Mechanical and Electrical Co., Ltd [280].

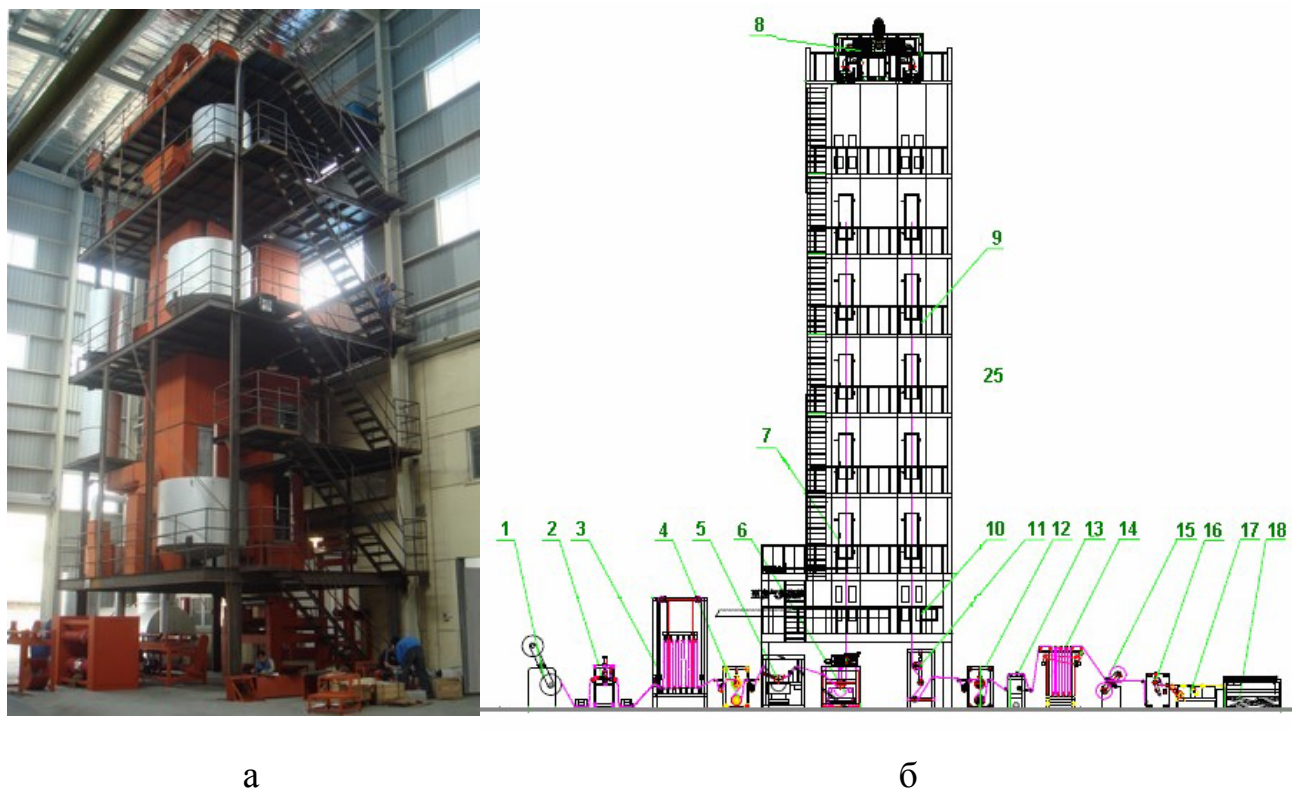


Рис. 9.8. Машина вертикального типу для просочення склотканини моделі XSJ1500L китайського виробництва:

а – загальний вигляд просочувально-сушильної лінії;

б – схема просочувально-сушильної лінії;

1 – розмотувальна машина, 2 – підпресувальник; 3 – перший накопичувач;

4 – перший тягнучий пристрій, 5 – перша просочувальна станція (преімпрегнатор); 6 – друга просочувальна станція (імпрегнатор);

7 – висхідні сушарки; 8 – перший повітряний охолоджувач;

9 – низхідні сушарки; 10 – другий повітряний охолоджувач;

11 – направляючий пристрій; 12 – другий тягнучий пристрій;

13 – пристрій обрізання крайок полотна; 14 – другий накопичувач;

15 – намотувальний пристрій; 16 – відрізний пристрій;

17 – стрічковий конвеєр; 18 – стопоукладчик

Лінія призначена для отримання препрегів типу FR-4 на основі електротехнічних склотканин типів 7628 (щільність 203–208 г/м²), 2116 (щільність 100 г/м²) з видачею препрега в рулонному і листовому видах.

Просочувально-сушильна лінія вертикального типу для просочення склотканин містить розмотувальну машину (поз.1) двохвального типу з фіксацією гільз рулонів у розмотувальному пристрої за допомогою пневматичних втулок діаметром 76 мм. Машина забезпечена крановим пристроєм для завантаження рулонів склотканини масою до 2000 кг.

Плоский гарячий підпресувальник (поз. 2) виконаний з можливістю регулювання часу пресування, а також температури в межах (50 – 300) °С. Перший накопичувальний пристрій (поз. 3) має ємність для розташування 60 пог.м тканини і забезпечений тензодатчиком для автоматичного контролю кількості тканини в накопичувачі.

Перший тягнучий пристрій (поз. 4) включає хромований сталевий вал діаметром 320 мм, фотоелектричний датчик, пристрій зняття статичної електрики, пиловидалючий пристрій, датчик вимірювання зусилля натягнення полотна. Станція попереднього просочення (преімпрегнатор, поз. 5) містить прецизійний імпрегнувальний вал діаметром 200 мм і забезпечує одностороннє нанесення ПЗ, двостороннє розрівнювання, прямий і зворотний рух.

Основна станція просочення (імпрегнатор, поз. 6) включає іммерсійну систему, дозуючу систему, рапельну систему, циркуляційний трубопровід для ПЗ, насос і фільтр.

Прецизійний дзеркальний дозуючий вал діаметром 290 мм на підшипниках виконаний з точністю 0,002 мм. Станція забезпечена сервомотором для регулювання зазору між дозуючими валами з точністю до 0,001 мм і індикацією на дисплеї. Двошарова підйомна ванна для ПЗ, що виконана з нержавіючої сталі та з підігрівом гарячою водою, обладнана колесами для викочування ванни при очищенні.

Сушильна система (див. рис. 9.8) виконана у вигляді вертикальної башти і складається з двох сушарок секційного типу: висхідної (на рис. 9.8 – поз. 7) і низхідної (на рис. 9.8 – поз.9), кожна з яких складається з 5 секцій по 3 метри заввишки. Матеріал сушарок – листова нержавіюча сталь.

Сушильна система має спеціальний ланцюговий пристрій для протягування полотна через сушарку. Верхня валкова секція має три вали діаметром 320 мм з водяним охолодженням і пристроєм контролю зусилля натягнення полотна.

Використовувані методи нагрівання: термомасло, інфрачервоний нагрівач, повітряний нагрівач. Температура поверхні становить (150 – 260) °С, температура гарячого повітря – (120 – 200) °С (температура в кожній секції регулюється окремо).

Кожна секція має засувки для регулювання потоку повітря. Сушильна система (поз. 9) забезпечена детектором густини пального газу для подачі сигналу про досягнення небезпечної межі.

Перший повітряний охолоджувач полотна (поз. 8) розташований у верхній частині сушильної вежі на виході з висхідної гілки сушильних секцій.

Другий повітряний охолоджувач (поз. 10) розташований на виході з останньої сушильної секції і має датчик температури.

Направляючий пристрій (поз.11) забезпечений пневмогідравлічною регулюючою системою (виробництво Тайвань), а вал направляючого пристрою має водяне охолодження.

Другий тягнучий пристрій (поз.12), будучи головним тягнучим пристроєм лінії і таким, що визначає швидкість руху полотна, має охолоджуємий водою вал діаметром 320 мм, спеціальний датчик кутових переміщень (виробництво Тайвань) і пристрій для контролю та управління натягненням.

Пристрій обрізки крайок полотна (поз.13) регулюється по ширині і забезпечений системою видалення відходів та колектором пилу і тирси від обрізки полотна (швейцарського виробництва).

Другий накопичувач (поз.14) має об'єм для розташування 30 пог.м. полотна, автоматичне визначення рівня заповнення і забезпечений системою управління натягненням полотна від переднього тягнучого пристрою до розмотувального пристрою.

Намотувальний пристрій на два рулони (поз. 15) приводиться в рух серводвигуном з автоматичним контролем натягнення полотна і забезпечений лічильником довжини полотна в рулоні.

Відрізний пристрій (поз. 16) регулюється по довжині і швидкості. Він дозволяє отримувати точність обрізки $\pm 1,0$ мм, має спеціальний піддон з невеликими отворами для видалення пилу і автоматичний лічильник листів. Подвійний приводний стрічковий транспортер (поз. 17) виконаний у вигляді стола з нержавіючої сталі з колектором пилу.

Стопоукладчик (поз. 18) має гідроциліндр для підйому та опускання столу до висоти 1200 мм (висота при цьому регулюється). Максимальна ємність стопоукладчика – 2000 кг.

Просочувальна лінія має сучасну АСУ, яка забезпечує постійний і точний контроль та управління всіма основними параметрами технологічного процесу з виведенням інформації на дві шафи управління і сенсорний кольоровий дисплей.

Використовувані електричні та пневматичні комплектуючі вироби (датчики, вимикачі, реле, пускачі, запобіжники, клапани та ін.) зроблені під відомими брендами – *Mitsubishi, Airtac, Baelz, Fuji, Honeywell, Omron, Schneider, Sony* та ін. Параметри процесу просочення і стану агрегатів лінії виводяться на сенсорний цифровий рідкокристалічний дисплей.

Електрообладнання лінії зроблено у вибухозахищеному виконанні. Лінія має спеціальну систему безпеки, що забезпечує безперервний контроль концентрації парів використовуваних розчинників у сушарці і автоматичну зупинку лінії при досягненні небезпечного рівня концентрації парів використовуваних розчинників.

Основні технічні характеристики просочувальної лінії моделі XSJ1500L такі:

маса рулона тканини (макс.)	– 1600 кг;
ширина рулона тканини (макс.)	– 1320 мм;
діаметр рулона тканини (макс.)	– 1200 мм;
тип ПЗ	– епоксидні;
застосовувані розчинники	– ацетон; диметілформамід (Dimethyl formamide - DMF); монометилловий ефір пропіленгліколю (Propylene Glycol Monomethyl Ether - PM);
теплоносій	– гаряче масло;
температура сушки	– (120 – 260) °С з автоматичним регулюванням у кожній зоні з точністю $\leq \pm 1\%$;
швидкість руху полотна:	
механічна	– до 30 м/хв.;
робоча	– (4 – 20) м/хв.;
точність керування зусиллям	
натягнення полотна	– $< \pm 4 \text{ Н}$;
коливання вмісту ПЗ в готовому препрезі	– $\leq \pm 1\%$;
кількість летючих (по масі) ПЗ у готовому препрезі	– $\leq 0,5\%$;
споживання тепла	– при бл. 700 кВт;
електричне підключення	– 380/220 В, 50 Гц;
загальна встановлена електрична потужність	– при бл. 85 кВт;
витрата стислого повітря	– 0,8 м ³ /хв.;
температура охолоджуючої води на вході	– $< 10 \text{ }^{\circ}\text{С}$;
тиск охолоджуючої води	– 0,4 МПа;
загальна маса лінії	– при бл. 80000 кг;
габаритні розміри лінії (довжина × ширина × висота)	– (27290 × 4400 × 24940) мм.

Слід також зазначити, що вищевказана просочувально-сушильна машина китайського виробництва багато в чому є клоном базових вузлів і пристроїв як вітчизняних, так і російських просочувально-сушильних машин.

ТЕМА 10. ІННОВАЦІЙНА СКЛОБАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВА ТАРА ДЛЯ ПАКУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ БОЄПРИПАСІВ

У цьому розділі описуються конструктивні особливості розробленої вітчизняними фахівцями інноваційної склобазальтопластикової тари для пакування, зберігання та транспортування боєприпасів.

10.1. Стан проблеми щодо існуючої тари для пакування, зберігання та транспортування боєприпасів

Загальновідомо [8, 10 – 12], що реактопластичні ПКМ, до яких, зокрема, відносяться скло-, базальто-, вуглепластики, мають ряд важливих переваг у порівнянні з традиційними металевими матеріалами.

Їх застосування натомість сталей і кольорових металів дозволяє в кілька разів знизити масу конструкцій, в 1,5-2 рази зменшити трудомісткість виготовлення, замінити дефіцитні кольорові сплави, нержавіючі сплави, підвищити експлуатаційні властивості, надійність і довговічність конструкцій в агресивних середовищах, а також забезпечити ряд спеціальних властивостей, таких як радіопрозорість, корозійну стійкість, важкогорючість та ін.

Тому все більших обсягів набуває їх застосування також у різноманітних видах тари і захисної упаковки, причому як традиційного, так і спеціального призначення.

Серед останніх слід передусім зазначити військову тару і упаковку як дуже спеціалізований вид захисної упаковки, де всі елементи – що в своїй більшості служать цілям ідентифікації виробів та їх контролю – задаються органами влади, і до найдрібніших деталей документуються.

Не в останню чергу це пов'язано з тим, що стан зберігання боєприпасів на арсеналах Збройних сил України потребує негайного вирішення проблеми організації серійного виробництва тари з підвищеним ресурсом експлуатації замість дерев'яної тари та переоснащення існуючих арсеналів Міністерства оборони України. Важливість даної проблеми підтверджена часом, особливо відомими подіями в Ново-Богданівці та на ін. складах боєприпасів.

Відповідно до існуючих оцінок, потреба в тарі для зберігання і транспортування боєприпасів в Україні складає близько 3,7 млн. одиниць. Тара з композиційних склобазальтоволоконних матеріалів для боєприпасів є важливим елементом переоснащення існуючих арсеналів Міністерства оборони України.

Застосування нової тари для боєприпасів підвищить безаварійне зберігання боєприпасів, пожежобезпечність і значно зменшить витрати на стадії її зберігання і експлуатації. При цьому практично виключено використання великих обсягів дефіцитної ділової деревини, що зараз традиційно використовується (див. рис. 10.1, а, б).



а



б

Рис. 10.1. Існуюче зберігання боєприпасів:
а – зберігання (стелажне і рядне) ящиків з боєприпасами на відкритому складському майданчику;
б – «традиційна» дерев'яна тара, використовувана для зберігання боєприпасів

У зв'язку з аналогічною проблемою по заміні деревини при виготовленні тари для боєприпасів, існує загальна потреба в тарі із склобазальтоволокнистих композиційних матеріалів в країнах СНД (Казахстан, Узбекистан, Беларусь), а

також в країнах далекого зарубіжжя (Китай, Пакистан, Іран, Індія), що експортували боєприпаси з колишнього СРСР.

Що стосується найближче сусіда і одного з бувших військових «гарантів» територіальної цілісності України, а саме Росії, то він, як-то кажуть, «дихає у спину». Так, московський машинобудівний експериментальний завод холдингу «Хімкомпозит» розробив, як констатується, в 2010-2012 роках для Міноборони РФ надміцну неспалювану тару, призначену для зберігання та транспортування боєприпасів, у першу чергу ракет і снарядів [325].

За свідченнями російських фахівців, розроблена тара утримує всередині температуру не більше 170 °С протягом 15 хв. інтенсивного впливу полум'я. Міцність конструкції дозволяє впустити на бетон такий ящик зі снарядами з висоти двох метрів без наслідків для вмісту останнього, причому міцність і термостійкість таких виробів досягається за рахунок широкого застосування полімерних композиційних матеріалів з особливими властивостями.

Також відзначається, що навіть у разі спалаху складу з боєприпасами, упакованими в розроблену композитну тару, поширення відкритого вогню набагато простіше зупинити завдяки негорючим властивостям нових виробів і їх схильності до самозагасання.

Крім того, така композиційна тара не гниє, на відміну від дерева, і зберігає свої експлуатаційні, у т.ч. термічні, властивості тривалий термін. При цьому основний інтерес до тари у РФ проявляється з боку ФДУП «Державне науково-виробниче підприємство «Сплав», яке виробляє озброєння і боєприпаси.

Слід зазначити, що на сучасному етапі економічних і політичних перетворень, запаси боєприпасів, що зберігаються на арсеналах Міністерства оборони України, варто розглядати у двох напрямках:

- боєприпаси як арсенал необхідних бойових засобів, які забезпечують реалізацію військової доктрини на даному етапі;
- боєприпаси, як матеріальні цінності, що мають попит на світовому ринку озброєння, і реалізація яких може стати одним з джерел прибутків в економіці, особливо за кризових явищ.

На сьогоднішній день вітчизняний ринок, а також ринок країн СНД – виробників тари із композиційних матеріалів, призначеної для пакування, зберігання і транспортування боєприпасів – є слабоконкурентним і недостатньо насиченим. Використовувана на цей час дерев'яна тара виготовляється з дефіцитної ділової деревини, має підвищену горючість і обмежений термін придатності (5–7 років) на відкритих складських майданчиках.

У свою чергу, розвиток галузі базальтової промисловості забезпечуватиме будівництво, міське комунальне господарство, машинобудування й інші галузі національної промисловості якісними, екологічно чистими і довговічними матеріалами.

Використання дешевої та поширеної базальтової сировини дозволило би повністю задовольнити потреби вітчизняного ринку в такій продукції.

10.2. Аналіз існуючих технічних рішень щодо конструктивного оформлення тари для зберігання і транспортування боєприпасів

Відомі різні конструкції спеціальної тари, призначеної для зберігання і транспортування боєприпасів. У західних країнах у зв'язку з нестачею високоякісної деревини, яка традиційно застосовується для виготовлення тари, широке розповсюдження одержало виготовлення тари із полімерних композиційних матеріалів і пластмас, зокрема, склопластиків.

У зв'язку із збільшенням лінійних і вагових параметрів боєприпасів широке застосування знаходить також індивідуальна тара, призначена для зберігання одного конкретного боєприпасу. Така індивідуальна тара, як правило, виготовляється у вигляді прямокутних контейнерів з поздовжніми роз'ємами, або у вигляді циліндричних футлярів із кришками.

Одним із відомих технічних рішень є ящик, сформований із пластмаси для артилерійських снарядів або аналогічних предметів, що має зовнішній кожух, який сформований із посиленої пластмаси [326]. В кожусі утворені циліндричні камери, у кожній з яких знаходиться внутрішній кожух, призначений для розміщення артилерійського снаряду або аналогічного предмету. Є також затвори, що приводяться вручну для закриття і відкривання кінців кожного з внутрішніх кожухів і роз'ємного закріплення на місці розташування внутрішніх кожухів.

Перевагою даної конструкції [326] є її багатооборотність і підвищена міцність за рахунок спільної роботи зовнішнього і внутрішнього кожухів при динамічному навантаженні під час транспортування тари. Водночас до вад даної конструкції можна віднести складність самої конструкції й технології її виготовлення.

В країнах СНД останнім часом все більше розповсюдження отримує герметична металева тара (ГОСТ В 20854-77 [327]), яка дозволяє підвищити збереження боєприпасів у різних умовах їх експлуатації, транспортування й зберігання. Проте значна частина тари, у зв'язку з недосконалістю технології одержання металевої тари, виготовляється у вигляді ящиків або решітчастих каркасів із дерева (відповідно до ГОСТ В 1704-80 [328]). Така тара негерметична, горюча, недовговічна, а для її виготовлення потрібна дефіцитна високоякісна деревина.

Як найбільш близький аналог до розробленої конструкції тари вибрано укупорення (тару) для боєприпасів [329], яке являє собою дві відформовані із полістиролу напівформи, у яких бойовий наконечник упакованого боєприпасу підтримується в поліетиленовому ковпачку з поверхнею, що деформується, зовнішньою поверхнею і ребрами жорсткості.

Внутрішня поверхня ковпачка підсилена ребрами жорсткості. Перед укупоренням боєприпаси вакуумуються в герметичних поліамідних пакетах і потім укладаються у напівформи. Останні щільно вкладаються у дерев'яні або картонні коробки і штабелюються.

Укупорення із полістиролу має невелику вагу і здатне забезпечити плавучість боєприпасу. Недоліком конструкції тари найбільш близького

аналога [329] є відсутність її уніфікації для різних типорозмірів завантажуваних виробів (боєприпасів), оскільки напрямні, що відформовані у полістиролі, встановлюються під конкретні типорозміри виробів. А для змінення лінійних розмірів виробів потрібне відповідне змінення розміщення упорів, що призводить до необхідності виготовлення нової тари для цих нових розмірів.

При цьому можливість переміщення однієї напівформи відносно другої при руйнуванні зовнішньої тари нерідко призводить до випадання боєприпасу назовні. Пакування у поліамідні пакети та полістирольні напівформи, а також упакування в дерев'яну або картонну тару підвищує горючість та недовговічність конструкції тари. Крім того, виготовлення напівформ вимагає індивідуальної технологічної оснастки, а упаковка – застосування дерев'яної або картонної транспортної тари.

Нижче висвітлюються особливості вільної від вищезазначених недоліків розробленої тари спеціального призначення, а саме тари для пакування, транспортування та подальшого зберігання боєприпасів, що, зокрема, призначені для наступного використання або утилізації.

10.3. Особливості розробленого інноваційного технічного рішення

Метою досліджень є аналіз розроблених вітчизняними фахівцями технічних рішень щодо створення уніфікованої конструкції тари для упакування та зберігання боєприпасів, яка дозволяє забезпечити упакування боєприпасів оживальної або будь-якої іншої складної форми та різних лінійних типорозмірів, знизити вагу тари, збільшити її міцність та жорсткість, підвищити надійність фіксації боєприпасів, тобто досягти поліпшення експлуатаційних властивостей та перерозподіляти виникаючі динамічні навантаження від упакованого боєприпасу на тару при його транспортуванні, а також полегшити перенесення і складування тари.

У розробленій тарі для пакування і подальшого зберігання боєприпасів, яка містить дві відформовані напівформи з опорними поверхнями, посиленими ребрами жорсткості, в яких бойовий кінцевик упакованого боєприпасу утримується в поліетиленовому ковпачку з зовнішньою поверхнею, що деформується, та контактує з ребрами жорсткості, новим є те, що, на зовнішній поверхні двох напівформ виконана коритоподібна тонколистова оболонка.

При цьому на внутрішній поверхні цих напівформ на опорних поверхнях, посилених ребрами жорсткості, встановлена тонколистова опорна оболонка із заглибленнями, форма поверхні яких подібна зовнішній поверхні упакованого боєприпасу.

До того ж напівформи виконані із пружного негорючого мінерального матеріалу, що деформується, наприклад, з базальтоскловолоконного матеріалу, або легких металів чи сплавів. А уздовж поздовжньої осі опорної оболонки виконано пустотілий паз призматичної форми, в якому встановлена перегородка [330].

Наявність причинно-наслідного зв'язку між сукупністю істотних ознак розробленого технічного рішення і технічним результатом, що досягається, полягає в наступному.

Відповідно до розробленого технічного рішення, на внутрішній поверхні щонайменше однієї з напівформ на опорних поверхнях, посилені ребрами жорсткості, встановлена важкогорюча композиційна тонколистова опорна оболонка з заглибленнями, які повторюють конфігурацію упакованого боєприпасу. Це дозволяє за рахунок зміни конфігурації заглиблень в опорній оболонці упаковувати боєприпаси з різною конфігурацією та лінійними розмірами.

Уздовж поздовжньої осі опорної оболонки виконано пустотілий паз призматичної форми, в якому встановлена перегородка, що дозволяє утримувати напівформи від переміщення, таким чином зменшуючи навантаження на вироби для кріплення двох напівформ. Ці напівформи виконані із мінерального пружного пористого матеріалу, який деформується, що дозволяє знизити динамічні навантаження, які виникають при транспортуванні боєприпасу.

Виконання оболонок та напівформ тари із важкогорючих мінеральних композиційних матеріалів дозволяє забезпечити її важкогорючість, зокрема, виконання оболонок із композиційного базальтоскловолоконистого негорючого матеріалу і легких металів або сплавів дозволяє забезпечити поліпшення їх експлуатаційних властивостей. На зовнішній поверхні коритоподібної оболонки виконані планки для штабелювання, що полегшує її штабелювання та подальше зберігання.

Таким чином, створена особливо міцна конструкція уніфікованої тари для виробів складної форми, різних типорозмірів, яка дозволяє забезпечити їх надійну фіксацію.

Розробка ілюструється рис. 10.1 – рис. 10.3, де:

на рис. 10.1 зображена тара (загальний вигляд) у розрізі (рис. 10.1, *а*);

на рис. 10.1, *б* зображений поздовжній перетин А-А рис. 10.1, *а*;

на рис. 10.1, *в* – поздовжній перетин Б-Б рис. 10.1, *а*;

на рис. 10.1, *г* – поперечний перетин В-В рис. 10.1, *а*;

на рис. 10.2 – тара для зберігання і транспортування мін калибру 120 мм;

на рис. 10.3 – тара для зберігання і транспортування реактивних снарядів калибру 122 мм.

Розроблена тара містить зовнішні коритоподібні оболонки (кришку) 1 і (днище) 2 з планками арочної форми 3, які по площині встановлені на зовнішніх поверхнях оболонок 1 і 2. Оболонки 1 і 2 охоплюють напівформи з пористого матеріалу 4.

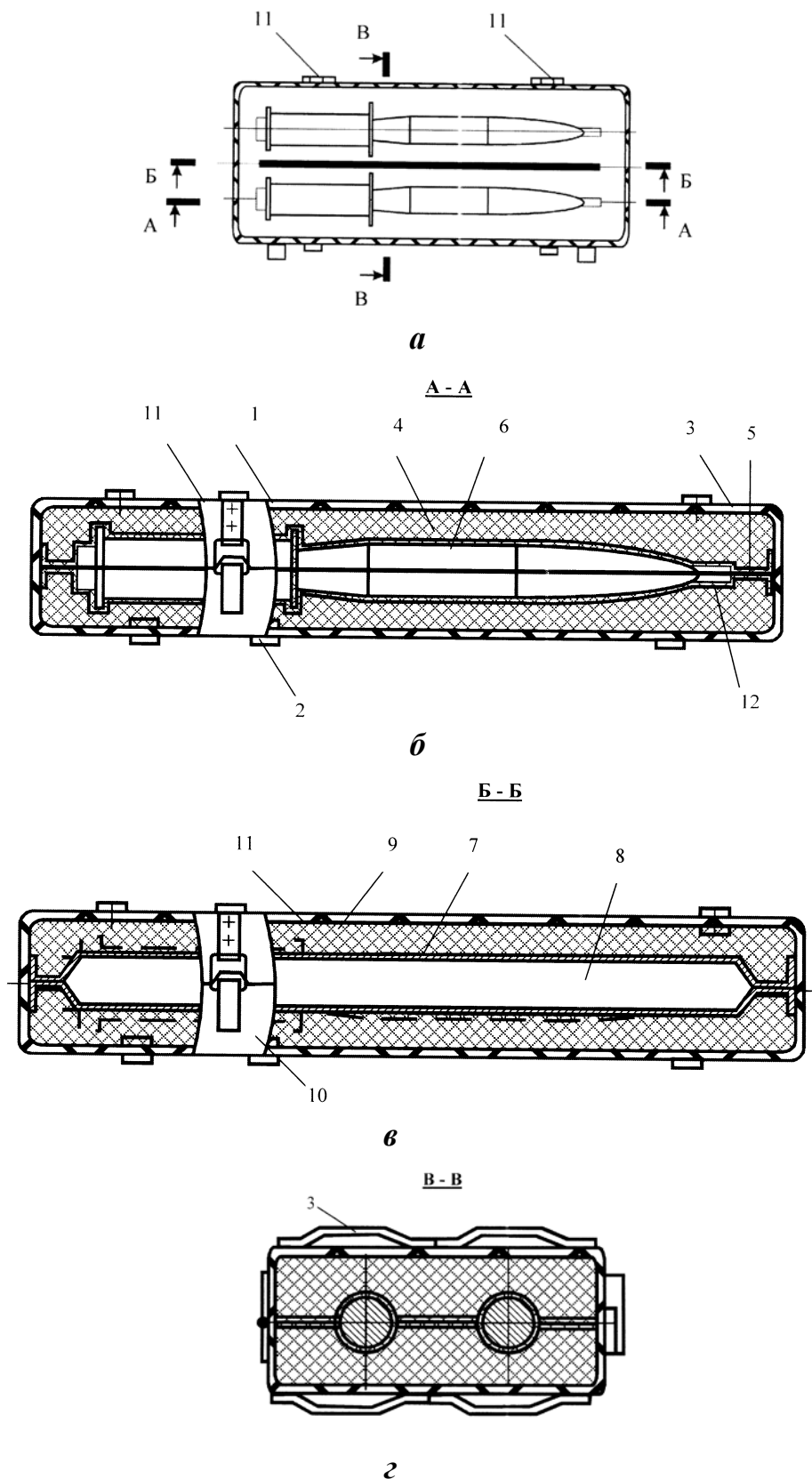


Рис. 10.1. Склобазальтопластикова тара для пакування і подальшого зберігання боєприпасів:

- a* — загальний вигляд (у розрізі);
б — поздовжній перетин А-А тари на рис. *a*;
в — поздовжній перетин Б-Б тари на рис. *a*;
г — поздовжній перетин В-В тари на рис. *A*



Рис. 10.2. Склобазальтопластикова тара для зберігання і транспортування мін калібру 120 мм в закритому (верхній рисунок) і розкритому (нижній рисунок) станах



Рис. 10.3. Склобазальтопластикова тара для зберігання і транспортування реактивних снарядів калібру 122 мм

Усередині тари виконана опорна оболонка (ложемент) 5 із заглибленнями 6, краї якої прикріплені до краю коритоподібних оболонок 1 і 2. Уздовж поздовжньої осі опорної оболонки (ложементу) 5 виконано паз 7, в якому встановлено перегородку 8.

Коритоподібна оболонка (кришка) 1, взаємодіючи з ложементом 5, утворює верхню напівформу корпусу 9, а коритоподібна оболонка (днище) 2, взаємодіючи з ложементом 5, утворює нижню напівформу корпусу 10, які з'єднані між собою елементами кріплення 11. Бойовий наконечник упакованого боєприпасу підтримується в поліетиленовому ковпачку 12 з поверхнею, що деформується.

Кришка 1 та днище 2, утворені коритоподібними оболонками, забезпечують поздовжньо-поперечну жорсткість та міцність корпусу тари при взаємодії з напівформами 4 з пористого матеріалу. Ложемент 5, утворений площинною опорною оболонкою з заглибленнями і укладений на напівформи 4 з пористого матеріалу, забезпечує надійну фіксацію боєприпасу та передачу навантаження для його погашення на корпус тари та пористий матеріал напівформ 4.

Зовнішня конфігурація ложементу 5 повторює контур кришки 1 та днища 2 в плані, що дозволяє фіксувати його від зсуву всередині тари. Форма поверхні заглиблень 6 у ложементі 5 повторює розміри і конфігурації опорних площадок боєприпасів, за якими здійснюється їх фіксація.

Орієнтування верхньої і нижньої частин ложементу 5 одна відносно іншої здійснюється за рахунок перегородки 8, яка встановлена у поздовжньому пазу 7, і яка фіксує від переміщення верхню напівформу корпусу 9 відносно нижньої напівформи 10, розвантажуючи елементи кріплення 11.

Залежно від ваги боєприпасу і конфігурації його опорних поверхонь, ложемент 5 змінюються за формою посадочних гнізд. Згідно з маркуванням боєприпасів, ложемент 5 також маркується. Маркування, відповідно до типу боєприпасу, наноситься всередині ложементу 5.

При переміщенні завантаженої тари поздовжні та поперечні навантаження від виробу передаються на корпус тару через ложементи 5, зафіксовані між краями кришки та днища, та напівформи з пористого матеріалу, де вони повністю гасяться. На кришці 1 і днищі 2 встановлені планки 3 арочної форми, які монтуються по площині на краях і запобігають поздовжньому переміщенню тари при штабелюванні, транспортуванні і проведенні з нею вантажно-розвантажувальних робіт. На планках 3 закріплені елементи петель кришки й елементи замків 11. Днище 2 і кришка 1 відрізняються розташуванням планок 3, які застосовуються для штабелювання.

Укладання в тару й витягнення боєприпасів з неї здійснюють таким чином:

- відкривають замки і відкидають верхню напівформу корпусу тари з кришкою 1 тари в бік;
- згідно з типом боєприпасів, підбирають ложемент 5 для верхньої напівформи 9 корпусу;

- згідно з типом боєприпасів, підбирають ложемент 5 для нижньої напівформи 10 корпусу;
- опускають його уздовж осі тари таким чином, щоб посадочне гніздо для боєприпасу знаходилося зверху, і закріплюють його;
- опускають боєприпас до упору на дно нижньої напівформи 10 корпусу тари згідно з маркуванням, нанесеним на ложементі 5;
- закривають верхню напівформу 9 корпусу тари з кришкою, роблячи затиснення боєприпасу із натягом у ложементі 5, після чого закривають замки.

При закритті кришки 1 ложементи 5 затискають і фіксують боєприпаси за рахунок того, що верхні частини поруватих напівформ виступають із кришки 1 та днища 2 на 3–5 мм. Це приводить до збільшення тертя в опорних поверхнях боєприпасу, перешкоджанню його переміщенню всередині тари при транспортуванні або проведенні вантажно-розвантажувальних робіт чи падінні.

Витягнення боєприпасу з тари здійснюється у зворотному порядку.

Результати випробувань розробленої тари. Дослідні зразки тари, виготовлені за розробленим технічним рішенням на базі Філії «Науковий центр «Концерн «Техвоєнсервіс», науково-дослідної лабораторії базальтових волокон та науково-дослідного підприємства «Інститут автоматизованих систем» Української академії наук (м. Київ), були попередньо апробовані протягом 2010-2015 р.р. на ряді підприємств і установ, підпорядкованих, зокрема, Міністерству оборони України.

Проведені випробування показали, що опора і напрямна з упакованим боєприпасом надійно утримуються за рахунок сил тертя, внаслідок чого необхідність у додаткових кріпильних деталях і пристроях відсутня.

Розроблене технічне рішення дозволяє створювати уніфіковану тару, в яку можна упаковувати вироби різної довжини і форми, без виготовлення нових типорозмірів тари й використання додаткових деталей, здійснюючи тільки переналагодження деталей, які входять до складу корпусу. Зміна конфігурації внутрішніх опорних елементів дозволяє використовувати тару, окрім зберігання боєприпасів, й у народному господарстві.

Нова тара відрізняючись від традиційної дерев'яної тари підвищеними тактико-технічними характеристиками, не горить, не гниє, не набухає від вологи та має довготривалий термін зберігання – до 30 років. Ця тара, маючи збірно-розбірну конструкцію, дозволяє проводити її складання на арсеналах і базах без застосування складного технологічного обладнання [330].

Крім того, слід зазначити, що використання базальтових волокон як наповнювачів композиційних конструкційних матеріалів значно підвищує можливості створення нових матеріалів для автомобілебудування, авіаційної, суднобудівної, залізничної, нафтової, хімічної та інших галузей промисловості.

При цьому одним з найважливіших напрямів розвитку композиційних матеріалів також є створення зв'язуючих для конструкційних матеріалів та матеріалів з наперед заданими властивостями, екологічно безпечних для виробництва та середовища проживання людини.

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що таке епоксидні олігомери? І чому вони та композиції на їх основі широко використовуються в різних галузях промисловості?
2. Наведіть коротку класифікацію і типові склади епоксидних з'єднань.
3. З яких основних операцій складається типовий технологічний цикл одержання орієнтованих реактопластичних волокнистих композиційних матеріалів?
4. Що таке препрег? Проаналізуйте особливості технології одержання препрегів.
5. Які існують методи модифікації рідких епоксидних композицій?
6. Проаналізуйте сутність хімічної модифікації епоксидних композицій.
7. Проаналізуйте сутність фізико-хімічної модифікації епоксидних композицій.
8. Проаналізуйте сутність фізичної модифікації епоксидних полімерів.
9. Обґрунтуйте фактори, що сприяють підвищенню ефективності ультразвукової модифікації рідких реактопластичних композицій.
10. Проаналізуйте передумови до геометричного моделювання базового процесу «вільного» просочування.
11. Обґрунтуйте перспективність застосування УЗ для базових процесів приготування полімерного зв'язуючого, просочування та дозованого нанесення.
12. Проаналізуйте ефективні засоби ультразвукової кавітаційної обробки з випромінюючою пластиною.
13. Проаналізуйте особливості підходів до геометричного моделювання процесів та обладнання для виготовлення реактопластичних КВМ.
14. Охарактеризуйте узагальнену схему інноваційного одержання реактопластичних КВМ із застосуванням УЗ.
15. Проаналізуйте розбиття схеми інноваційного одержання КВМ на окремі структуровані технологічні блоки.
16. Охарактеризуйте технологію одержання реактопластичних КВМ із застосуванням УЗ як об'єкт геометричного моделювання.
17. Опишіть геометричне моделювання формоутворювальних елементів, що входять до блоку «вільного» просочування?
18. Опишіть геометричне моделювання формоутворювальних елементів, що входять до блоку УЗ-обробки епоксидної смоли.
19. У чому полягає структурно-параметричне геометричне моделювання формоутворювальних елементів, що входять до блоку дозування?
20. У чому полягають конструктивно-технологічні особливості будови хвилеводів і концентраторів УЗ?
21. Проаналізуйте сутність геометричного моделювання простих акустичних концентраторів УЗ та їх вплив на технологію одержання КВМ.
22. Опишіть геометричну модель мікроструктури орієнтованих композиційно-волокнистих матеріалів та її вплив на технологію одержання КВМ.

23. У чому полягає комп'ютерне моделювання базового процесу «вільного» просочування орієнтованих волокнистих наповнювачів рідкими полімерними зв'язуючими?

24. Опишіть математичні співвідношення для визначення структурних параметрів адекватної геометричної моделі орієнтованих волокнистих наповнювачів.

25. Охарактеризуйте методику моделювання параметрів базового процесу «вільного» просочування орієнтованих волокнистих наповнювачів рідкими полімерними зв'язуючими.

26. Охарактеризуйте особливості схеми розміщення елементів складеного ультразвукового дозуючого кавітаційного пристрою з прямокутною випромінюючою пластиною.

27. Проаналізуйте удосконалену методику та послідовність реалізації алгоритму варіантного структурно-параметричного геометричного конструювання складеного ультразвукового дозуючого пристрою.

28. Проаналізуйте доцільність оптимізації конструкторсько-технологічних параметрів складеного ультразвукового дозуючого пристрою з точки зору технології.

29. У чому полягає сутність моделювання технологічних параметрів процесу озвучування рідких полімерних зв'язуючих?

30. У чому полягає сутність моделювання кінетичних параметрів процесу поздовжнього просочування орієнтованих волокнистих наповнювачів рідкими епоксидними зв'язуючими?

31. Проаналізуйте результати моделювання кінетичних параметрів процесу поздовжнього просочування орієнтованих волокнистих наповнювачів рідкими епоксидними зв'язуючими з точки зору оптимізації параметрів просочувального обладнання.

32. Проаналізуйте результати моделювання конструктивно-технологічних параметрів складеного ультразвукового дозуючого пристрою.

33. Проведіть порівняльний аналіз мікроструктури орієнтованих волокнистих наповнювачів, просочених рідкими епоксидними зв'язуючими за ультразвукової дії і за відсутності такої дії.

34. Проаналізуйте типові схеми процесу «вільного» просочування.

35. Опишіть алгоритм знаходження ефективного капілярного радіуса для випадку просочення тканих структур.

36. Назвіть послідовність практичної реалізації методики аналітичного розрахунку резонансних акустичних розмірів складеного ультразвукового дозуючого обладнання.

37. Охарактеризуйте методику визначення контрольованих технологічних параметрів складеного ультразвукового кавітаційного апарату з випромінюючою пластиною.

38. Проаналізуйте особливості реалізації розроблених технологічних засад і обладнання для процесів просочування волокнистих наповнювачів та дозованого нанесення епоксидних зв'язуючих із застосуванням ультразвукової модифікації.

39. Обґрунтуйте переваги розроблених технологічних засад для процесів просочування волокнистих наповнювачів і дозованого нанесення епоксидних зв'язуючих на просочені волокнисті наповнювачі із застосуванням ультразвукової модифікації.

40. У чому полягає оптимізація параметрів процесу дозованого нанесення епоксидних зв'язуючих на склоткані наповнювачі з використанням ультразвуку?

41. Охарактеризуйте експлуатаційні властивості та особливості конструкції склобазальтопластикової тари для зберігання і транспортування боєприпасів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Липатов Ю.С. Структура и прочность полимеров / Липатов Ю.С.— М. Химия, 1980. — 259 с.
2. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров/Гуль В.Е. — М. Химия, 1978. — 328 С.
3. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров/Кулезнев В.Н. — М.: Химия, 1980. — 304 с.
4. Бортников В.Г. Основы технологии переработки пластических масс/Бортников В.Г. — Л.: — Химия, 1983. — 304 с.
5. Аскадский А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров/А.А.Аскадский, Ю.И.Матвеев. — М. : Химия, 1983. — 248 с.
6. Кардашов Д.А. Полимерные клеи. Создание и применение/Д.А.Кардашов, А.П.Петрова. — М.: Химия, 1983. — 256 с.
7. Иржак В.И. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства/В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. — М.: Наука, 1979. — 248 с.
8. Основы технологии переработки пластмасс/Под ред. В.Н.Кулезнева и В.К.Гусева. — М.: Химия, 1995. — 528 с.
9. Принципы создания композиционных полимерных материалов/Ал. Ал.Берлин, С.А.Вольфсон, В.Г.Ошмян, Н.С.Ениколопов. — М.: Химия, 1990. — 240 с.
10. Воронков А.Г. Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: учебное пособие/А.Г.Воронков, В.П. Ярцев. — Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. — 92 с.
11. Шалун Г.Б. Слоистые пластики/Г.Б.Шалун, Е.М.Сурженко. — Л.: Химия, 1978. — 232 с.
12. Цыплаков О.Г. Научные основы технологии композиционно-волокнутих материалов. Ч.1/ Цыплаков О.Г. — Пермь, 1974. — 317с.
13. Плоткин Л.Г. Технология и оборудование пропитки бумаги полимерами/Л.Г.Плоткин, Г.В.Шалун — М.: Лесная промышленность, 1985. — 119 с.
14. Ясь В.М. Линия для пропитки бумаги смолами/Ясь В.М. — Экспресс-информ. — Сер. ХМ-2. — М.: ЦИНТИхимнефтемаш. — 1979. — №2.
15. Бобылев О.В. Производство электроизоляционных материалов/О.В.Бобылев, В.В.Кудрявцев, Б.И.Левин. — М.: Высш. школа, 1976. — 279 с.
16. Пегловский В.Л. Оборудование для нанесения покрытий на рулонные и штучные материалы/В.Л.Пегловский, Г.А.Пискорский. — К.: Техніка, 1981. —192 с.
17. Пегловский В.Л. Оборудование для пропитки и сушки рулонных материалов/В.Л.Пегловский, А.В.Ивина. — Обзорн. информ. Сер. ХМ-2. — М.: ЦИНТИхимнефтемаш. — 1984. — 39 с.

18. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах/Новицкий Б.Г. — М.: Химия, 1983. — 192 с.
19. Прохоренко П.П. Ультразвуковой капиллярный эффект/П.П.Прохоренко, Н.В.Дежкунов, Г.Е.Коновалов. — Минск, Тэхніка, 1981. — 135 с.
20. Ультразвук. Маленькая энциклопедия/Под ред. И.П.Голяминой. — М.: Сов. энциклопедия, 1979. — 192 с.
21. Черняк К.И. Эпоксидные компаунды и их применение/Черняк К.И. — Л.: Судостроение, 1967. — 399с.
22. Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе: каталог. — Черкассы: НИИТЭХИМ, 1989. — 55с.
23. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции/Ю.С.Зайцев, Ю.С.Кочергин, М.К.Пактер, Р.В.Кучер. — К.: Наукова думка, 1990. — 200 с.
24. Кардашов Д.А. Эпоксидные клеи/Кардашов Д.А. — М.: Химия, 1973. — 189 с.
25. Чернин И.З. Эпоксидные полимеры и композиции/И.З.Чернин, Ф.М.Смехов, Ю.В.Жердев. — М.: Химия, 1982. — 232с.
26. Хозин В.Г. Физико-химическая модификация эпоксидных и фурановых полимеров и разработка композиций на их основе: дис. докт. техн. наук: 05.17.06/Хозин Вадим Григорьевич. — Казань, 1980. — 370 с.
27. Строганов В.Ф. Эпоксидные адгезионные материалы на основе модифицированных олигомерных систем: дис... докт. хим. наук: 02.00.16/Строганов Виктор Федорович. — Донецк, 1989. — 310с.
28. Каспаров С.Г. Прогрессивные методы переработки эпоксидных композиций/С.Г.Каспаров, В.П.Меншутин, М.С.Акутин//В кн.: Новые материалы на основе эпоксидных смол, свойства и области применения. — Л., 1974. — №41. — С. 10—14.
29. Молчанов Ю.М. Структурные изменения полимерных материалов в магнитном поле/Ю.М.Молчанов, Ю.П.Родин, Э.Р.Кисис//Механика полимеров. — 1978. — №4. — С. 583—587.
30. Стадник А.Д. О влиянии магнитного поля на некоторые свойства полимеров/А.Д. Стадник, Д.Ф.Мирошниченко//В кн.: Исследования по молекулярной физике твердого тела. — К., 1976. — С. 146—149.
31. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов/ Кестельман В.Н. — М.: Химия, 1980. — С. 148—152.
32. Петров С.С. Исследование в области регулирования структуры и свойств фенопластов: автореферат дис. на соискание учен.степ. канд. техн. наук: спец. 05.17.06 «Технология и переработка пластических масс и стеклопластиков»/С.С.Петров. — М., 1979. — 17с.
33. Борисов Ю.А. Воздействие акустических колебаний на устойчивость и структуру течений/Ю.А.Борисов, Э.И.Роденфельд//Акустический журнал. — 1971. — Т.17. — С. 177—179.
34. Каспаров С.Г. Прогрессивные методы переработки эпоксидных композиций/С.Г.Каспаров, В.П.Меншутин, М.С.Акутин//В кн.: Новые материалы на основе эпоксидных смол, свойства и области применения. —

Казань, 1976. — С. 39—40.

35. Хозин В.Г. Влияние виброобработки на структурные переходы в олигомерах/В.Г.Хозин, Ф.Х.Габдрахманов, Ю.Х. Хабибуллин и др.//Высокомолекулярн. соед. — Сер. Б. — 1977. — Т. 19. — №8. — С. 628 — 630.

36. Хозин В.Г. Влияние виброобработки на релаксационные переходы в олигомерах/В.Г. Хозин, Ю.Х.Хабибуллин, А.А.Каримов и др.; Министерство образования СССР, Казанский инженерно-строительный институт. — Казань, 1981. — 18 с. — Деп. в ВИНТИ 25.04.1981, № 249.

37. Хозин В.Г. Модифицирование эпоксидных композиций ультразвуком/В.Г.Хозин, А.А.Каримов, А.М.Череватский и др.//Механика композитных материалов. — 1984. — №4. — С. 702—706.

38. Хозин В.Г. Взаимодействие эпоксидных олигомеров с пластификаторами/В.Г.Хозин, А.А.Каримов//Композиционные полимерные материалы. — 1980. — №6. — С. 20—24.

39. Хозин В.Г. Изменение структуры эпоксидных олигомеров при виброобработке/В.Г.Хозин,А.А.Каримов,И.А.Дементьев,С.Я.Френкель//Высокомолекуляр. соединения. — Сер. Б. —1983. —Т.19.— №11.— С. 819—821.

40. Каримов А.А. Влияние виброакустического воздействия на структуру и свойства эпоксидных олигомеров и его применение в производстве композиционных материалов: автореферат дис. на соискание учен.степ. канд. техн. наук: спец. 05.17.06 «Технология и переработка пластических масс и стеклопластиков»/А.А.Каримов. — М., 1985. — 19 с.

41. Хозин В.Г. Принципы усиления эпоксидных связующих/В.Г.Хозин, А.В.Мурафа, А.М.Череватский//Механика композитных материалов. — 1987. — №1. — С. 130—135.

42. Томашевский В.Т. Трансверсальное армирование композитных материалов с применением ультразвуковых колебаний/В.Т.Томашевский, В.Н.Шалыгин, Д.А.Романов и др.//Механика композитных материалов. — 1987.— №6. — С. 1068—1071.

43. Москалев Е.В. Интенсификация переработки полимерных композиционных материалов при применении ультразвука/Е.В.Москалев, М.С.Тризно//Применение полимерных композиционных материалов в машиностроении: I всесоюзн. научн.-техн. семинар: тез. докл. — Ворошиловград, 1987. — С. 178.

44. А.с. 1574612 СССР, МКИ³ C08L63/00, C08J3/28. Способ получения связующего для композиционных материалов/А.Е.Колосов, В.В.Клявлин, Г.А.Ванин (СССР) и др. — №4415142/23-05; заявл. 25.04.1988; опубл. 30.06.90, Бюл №24.

45. Федоткин И.М. Интенсификация технологических процессов/И.М. Федоткин. — К.: Вища школа, 1979. — 347 с.

46. Федоткин И.М. Кавитация, кавитационная техника и технология, их использование в промышленности. Часть II/И.М.Федоткин, И.С.Гулый. — К.: АО "ОКО", 2000. — 898 с.

47. Гордієв О.Ф. Методи підвищення адгезійно-міцнісних характеристик епоксидної матриці композитного покриття/О.Ф.Гордієв, Є.М.Кальба, П.П.Савчук

та ін.//Композиционные материалы в промышленности: XXI научн.-практич. конф.: тез. докл. — Ялта, 2001. — С. 33.

48. Розенберг Л.Д. Кавитационная область. Часть VI: Мощные ультразвуковые поля/Л.Д.Розенберг. — М.: Наука, 1968. — С. 221—266.

49. Перник А.Д. Проблемы кавитации: [2-е изд.]/Перник А.Д. — Л.: Судостроение, 1966. — 439 с.

50. Зарембо Л.К. Акустические течения. Часть III: Мощные ультразвуковые поля/Зарембо Л.К. — М.: Наука, 1968. — С.87—128.

51. Яхно О.М. Кавитация в переработке нефти/О.М.Яхно, Л.Д.Коваль, Л.И.Пищенко и др. — К.: Світ, 1999. — 263 с.

52. Гершгал Д.А. Ультразвуковая технологическая аппаратура/Д.А.Гершгал, В.М.Фридман. — М., Энергия, 1976. — 319с.

53. А.с. 224043 СССР, МКИ² В29G05/00, В29G07/00. Устройство для пропитки смолой стекловолоконистых материалов/А.С.Фаликс, К.К.Массалабов, В.В.Исаков и др. (СССР). — №785143/23-4; заявл. 03.07.1962; опубл. 06.08.1968, Бюл. №25.

54. А.с. 1705099 СССР, МПК В29В15/10, МПК В29L9/00. Способ пропитки материалов/Р.Ф.Ганиев, Д.А.Жебинев, С.В.Колесниченко и др. (СССР). — №4735237; заявл. 27.07.1989; Опубл. 15.01.1992, Бюл. №2.

55. А.с. 1756425 СССР, МКИ⁵ D06B13/10. Способ стабилизации линейных размеров деталей трикотажных изделий и устройство для его осуществления/Б.С.Окс, С.М.Новиков, И.Б.Решетников и др. (СССР). — №4876388/12; заявл. 27.08.1990; опубл. 23.08.1992, Бюл. №31.

56. А.с. 1587090 СССР, МКИ D06B3/18. Способ жидкостной обработки текстильного материала/А.И.Смирнов, Л.В.Чумак, В.Т.Жарких и др. (СССР). — №4629397/40-12; заявл. 02.01.1989; опубл. 23.08.1990, Бюл. №31.

57. А.с. 1673665 СССР, МКИ⁵ D06B3/02. Способ жидкостной обработки тканого материала/В.А.Цопа, Л.В.Чумак, А.Н.Багрий и др. (СССР). — №4723103/12; заявл. 24.07.1989; опубл. 30.08.1991, Бюл. №32.

58. А.С. СССР 1781054, МКИ⁵ В29В15/12. Способ пропитки и дозированного наноса связующего на длинномерный волокнистый материал/А.Е.Колосов, В.Д.Конев, В.Г.Огоньков и др. (СССР). — №4896412/05; заявл. 13.11.1990; Опубл. 15.12.1992, Бюл. №46.

59. А.с. 147947 СССР, МКИ² D07B07/12. Аппарат для осмолки канатов/С.И.Ефимов, С.А.Дементьев, А.К.Русаков и др. (СССР). — №728806/28-12; заявл. 24.04.1961; опубл. в Бюл. №11, 1962.

60. А.с. 579032 СССР, МПК³ B05C03/04. Устройство для пропитки и сушки ткани/Е.А.Антипов, А.И.Потапов, В.И.Смыслов и др. (СССР). — №2317028/05; заявл. 12.01.1976; Опубл. 05.11.1977, Б.И. № 41.

61. А.с. 856578 СССР, МПК B05C3/12. Устройство для пропитки движущегося материала/С.Я.Копытко, В.Н.Клименко (СССР). — №2813630/23-05; заявл. 04.09.1979; опубл. 23.08.1981, Бюл. № 31.

62. А.с. № 902854 СССР, МКИ³ B05C3/12. Устройство для пропитки волокнистых армирующих материалов связующим/В.Г.Гапоненко, А.Н.Ткачев, В.П.Грузский и др.(СССР). — №2939883/23-05; заявл. 03.08.1980; опубл.

07.02.1982, Бюл. № 5.

63. А.с. 1232488 СССР, МКИ⁴ В29В15/12, В05С3/12. Устройство для пропитки волокнистых армирующих материалов связующим/Л.Т.Хоров, А.Н.Косаринов (СССР). — №3756108/23-05; заявл. 18.05.1984; опубл. 23.05.1986, Б.И. №19.

64. Кудряченко В.В. Підвищення продуктивності засобів для просочення волокнистих матеріалів полімерними зв'язуючими шляхом застосування механічних коливань/В.В.Кудряченко, О.Є.Колосов, В.І.Сівецький//Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2002. — №1. — С. 61—73.

65. Жидкова М.А. Состояние и основные направления развития моделирования систем трубопроводного транспорта газа/М.А.Жидкова//Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1994. — №5—6. — С. 7—14.

66. Шелудченко В.І. Способи підвищення ефективності експлуатації газотранспортних систем і ресурсозберігаючі технології теплогазопостачання: автореферат дис. на здобуття наук.ступеня докт. техн. наук: спец. 05.23.03 «Вентиляція, освітлення та теплогазопостачання»/В.І. Шелудченко. — Макіївка, 1999. — 34 с.

67. Агапчев В.И. Клеевые соединения промышленных газопроводов/В.И.Агапчев//Нефтяное хозяйство.— М.: Недра. — 1984. — №7. — С.58—60.

68. Востров В.М. Соединение стальных труб эпоксидным клеем/В.М. Востров//Строительство трубопроводов. — М.: Недра. — 1963. — № 3. — С.17.

69. Кершенбаум Я.М. Восстановление нефтепромыслового оборудования клеевыми соединениями/Я.М.Кершенбаум, В.Н.Протасов. — М.: Недра, 1970. — 112 с.

70. Агапчев В.И. Полимерные клеи для склеивания и ремонта трубопроводов/Агапчев В.И. — Томск: Ин-т химии нефти СО АН СССР, 1985. — 56 с.

71. Васильев В.В. Полимерные композиционные материалы в горном деле/В.В.Васильев, И.Г.Манец, Р.А.Веселовский и др. — М.: Недра, 1988. — 236 с.

72. Сафрончик В.И. Защита подземных трубопроводов антикоррозионными покрытиями/Сафрончик В.И. — Л.: Стройиздат, 1977. — 120 с.

73. Ли Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам: [пер. с англ.] /Х.Ли, К.Невилл. — М.: Энергия, 1973.— 416 с.

74. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы: [пер. с нем.]/Пакен А.М. — Л.: Госхимиздат, 1962. — 963 с.

75. Энциклопедия полимеров. — М.: Сов. энциклопедия, 1977. — Т.3 — С. 983.

76. ДСТУ 2093-92 (ГОСТ 10587-93). Смоли епоксидно-діанові неотвердженні. — Чинний від 01.01.1994. — К.: Держстандарт України, 1992. — 50с.

77. Благонравова А.А. Лаковые эпоксидные смолы/А.А.Благонравова, А.И.Непомнящий. — М.: Химия, 1970. — 248 с.

78. Шоде Л.Г. Модификация эпоксидных смол амидами/Л.Г.Шоде, М.Ф.Сорокин, Ф.Б.Глазман//Лакокрасочные материалы и их применение. — 1973.— № 6.— С. 19—22.

79. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров/Липатов Ю.С. — М.: Химия, 1977. — 304 с.
80. Фрейдин А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений/Фрейдин А.С. — М.: Химия, 1981. — 272 с.
81. Фрейдин А.С. Свойства и расчет адгезионных соединений/А.С.Фрейдин, Р.А.Турусов. — М.: Химия, 1990. — 256 с.
82. Берлин А.А. Основы адгезии полимеров/А.А.Берлин, В.Е.Басин. — М.: Химия, 1974. — 392 с.
83. Шелудченко В.И. Полимерные трубопроводы. 2. Конструктивное соединение и модификация их поверхности/В.И.Шелудченко, А.Е.Колосов //Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2002. — №3. — С. 68—72.
84. Деклар. пат. на винах. 10298 Україна, МПК (2006) B29C65/00. Спосіб з'єднання поліетиленових труб/Строганов В.Ф., Білошенко В.О., Шелудченко В.І. — №95062842; заявл. 19.06.1995; опубл. 25.12.96, Бюл. №4.
85. Деклар. пат. на винах.10300 Україна, МПК (2006) B29C65/00 C09J5/08, F16L47/00. Спосіб з'єднання поліетиленових труб/Строганов В.Ф., Шелудченко В.І., Савченко В.М.та ін. — №95083654; заявл. 03.08.1995; опубл. 25.12.1996, Бюл. №4.
86. Пат. на винах. 40006 Україна, МПК (2006) B29C61/00, B29C61/06, B29C61/08, B29C65/02, F16L47/00. Спосіб з'єднання поліетиленових труб/Клявлін В.В. — №2000052571; заявл. 04.05.2000; опубл. 16.07.01, Бюл. №6.
87. Шелудченко В.И. Полимерные трубопроводы. 1 Ремонтные технологии и полимерные композиции для соединения и восстановления трубопроводов/В.И.Шелудченко, А.Е.Колосов//Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2002. — №1. — С. 59—65.
88. Колосов О.Є. Клейова технологія з'єднання поліетиленових труб з застосуванням ультразвуку. 1. Аналіз існуючих технологій з'єднання та особливості розробленої дослідної технології/О.Є.Колосов//Хімічна промисловість України. — 2002. — №2. — С. 38—40.
89. Деклар. пат. на винах. 10299 Україна, МПК (2006) B29C61/08. Спосіб одержання виробів з термоусадкою/Білошенко В.О., Строганов В.Ф., Шелудченко В.І. — №95062843; заявл. 19.06.1995; опубл. 25.12.1996, Бюл. № 4.
90. Пат. на винах. 34527 Україна, МПК (2006) B29C61/00, B29C61/06, B29C61/08, B29C65/02. Спосіб активації поверхні поліетиленових труб/Шелудченко В.І., Клявлін В.В. — №2000042469; заявл. 28.04.2000; опубл. 15.03.2001, Бюл. № 2.
91. Пат. на винах. 32646 Україна, МПК (2006) C08L63/00,C08J3/28. Спосіб одержання клейової композиції/Шелудченко В.І., Клявлін В.В. — №2000042470; заявл. 28.04.2000; опубл. 15.02.2001, Бюл. №1.
92. Пат. на винах. 35660 Україна, МПК (2006) B29C61/00, B29C61/08, C08L63/00, C08J3/28, C09J5/08. Спосіб виготовлення муфти, що термоусаджується/Шелудченко В.І., Клявлін В.В. — №2000042473; заявл. 28.04.2000; опубл. 16.04.2001, Бюл. № 3.
93. Справочник по пластическим массам: справочник/Под ред. Катаева В.М., Попова В.А., Сажина Б.И. — Т. 2. — М.: Химия, 1975.— 568 с.

94. Коллинз Р. Течение жидкостей через пористые среды/Р.Коллинз. — М.: Мир, 1964. — 350 с.
95. Малкин А.Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения/А.Я.Малкин, А.Е.Чалых. — М.: Химия, 1979. — 304 с.
96. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии/С.Л.Ахназарова, В.В.Кафаров. — М.: Высшая школа, 1985. — 327 с.
97. Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов/Рузинов Л.П. — М.: Химия, 1972. — 200 с.
98. Статюха Г.О. Розробка комп'ютерної системи підготовки та обробки даних у межах застосування експериментально-статистичної методології для хіміко-технологічних систем/Г.О.Статюха, А.Г.Петрань//Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2000. — №1. — С. 100—106.
99. Насонкин Г.А. Введение в эволюционное экспериментально-статистическое моделирование технологического процесса/ Насонкин Г.А. — К.: Корнійчук, 2002. — 68 с.
100. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии/Бондарь А.Г. — К.: Вища школа, 1973. — 280 с.
101. Рогинский С.Л. Высокопрочные стеклопластики/С.Л.Рогинский, М.З.Канович, М.А.Колтунов. — М.: Химия, 1979.— 144 с.
102. Бокин Н.М. К вопросу теории пропитки стеклонеполнителя полимерным связующим/Н.М.Бокин, О.Г.Цыплаков//Пластические массы. — 1966. — №2. — С. 30—32.
103. Альтшулер М.А. К теории капиллярной пропитки смачивающими жидкостями пористых материалов с тупиковыми капиллярами/М.А.Альтшулер//Коллоидный журнал. — 1961. — Т.23. — №6. — С. 646—651.
104. Аксельруд Г.А. Введение в капиллярно-химическую технологию/Г.А.Аксельруд, М.А.Альтшулер. — М.: Химия, 1983. — 264 с.
105. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров/Воюцкий С.С. — Л.: Химия, 1969. — 336 с.
106. Колосов А.Е. Пропитка волокнистых наполнителей полимерными связующими. 1. Кинетические уравнения продольной и поперечной пропитки/А.Е. Колосов//Механика композитных материалов. — 1987. — №5. — С. 878—886.
107. Чизмаджев Ю.А. Макрокинетика процессов в пористых средах/Ю.А.Чизмаджев, В.С.Маркин, М.Р.Тарасевич и др. — М.: Наука, 1971. — 364 с.
108. Ван Фо Фы Г.А. Теория армированных материалов с покрытиями/Ван Фо Фы Г.А. — Киев: Наук. думка, 1971. — 232 с.
109. Ванин Г.А. Новый метод учета взаимодействия в теории композиционных систем/Г.А.Ванин//Докл. АН УССР. — Сер. А. — 1976. — № 4. — С. 321—324.
110. Ванин Г.А. Основы статистической теории волокнистых сред/Г.А.Ванин//Механика композитных материалов. — 1982. — № 6. — С. 1043—1051.

111. Ванин Г.А. К основам теории композиционных материалов с неупорядоченной структурой/Г.А.Ванин//Прикладная механика.— 1983. — Т. 19, № 4. — С. 9—18.

112. Ванин Г.А. Микромеханика композиционных материалов/Ванин Г.А. — Киев: Наук. думка, 1985. — 304 с.

113. Иванченко Ф.К. Принципы построения модели структуры в теории армированных композиционных сред/Ф.К.Иванченко, В.В.Клявлин, А.Е.Колосов//Докл. АН УССР. — Сер. А. — 1987. — № 8. — С. 25—29.

114. Колосов А.Е. Детерминирование параметров геометрической модели структуры ориентированно армированных волокнистых композитов/А.Е.Колосов, В.В.Клявлин//Механика композит. материалов. — 1987. — №6. — С. 990—998.

115. Колосов А.Е. Некоторые аспекты детерминирования адекватной модели структуры ориентированных волокнистых композитов/А.Е.Колосов, В.В.Клявлин//Механика композит. материалов. — 1988. — №6. — С.1012—1019.

116. Корсунский Л.М. Методы изучения пропитки пористых материалов/Л.М.Корсунский, В.Е.Басин, М.З. Аснович//Электрохимическая промышленность. — Сер. Электрохимические материалы. — 1975. — №7 (60). — С. 3—5.

117. Колосов А.Е. Пропитка волокнистых наполнителей полимерными связующими. Сообщение 2. Влияние режимов пропитки на прочность пропитанных наполнителей/А.Е.Колосов, И.А.Репелис, В.Г.Хозин и др.//Механика композит. матер. — 1988. — №3. — С. 490—496.

118. А.с. 894493 СССР, МКИ³ G01N21/47; G01N21/47. Способ определения содержания кислорода в цельной крови/В.С.Бондаренко, Г.С.Дубова, З.П.Зеге и др. (СССР). — №2897726/18-25; заявл. 21.03.1980; опубл. 30.12.1981, Бюл. №48.

119. А.с. 1283630 СССР, МКИ⁴ G01N21/59. Способ определения степени аэрации смазочных масел в потоке/В.И.Ганьшин, Г.И.Гурин, И.А.Филановский (СССР). — №3956358/28-25; заявл. 26.07.1985; опубл. 01.15.1987, Бюл. №2.

120. Пат. 4647211 США, МПК В07С5/342; G01В11/28; В07С5/342. Устройство для измерения отражательной способности, неподверженное влиянию фона и колебаниям траектории продукта. — №722644; заявл. 12.04.1985; опубл. 03.03.1987, Изобретения стран мира. — 1988. — Вып. 108. — №1. — С.80.

121. Потапов А.М. Методика определения эффективного радиуса пор в тканых армирующих наполнителях/А.М.Потапов, Ю.П.Беляев, М.С.Тризно//Механика композит. матер. — 1982. — № 5. — С. 942—944.

122. А.с. 1212623 СССР, МКИ В05С3/02. Установка для оценки степени пропитки волокнистых наполнителей/Н.Н.Заславский, В.А.Сычева, И.Е.Баранник и др. (СССР). — №3769270/23-05; заявл. 09.07.1984; опубл. 23.02.1986, Бюл. №7.

123. Сандалов А.В. Оптический контроль поврежденности органожгутов/А.В.Сандалов, Б.Я.Демиденко, С.С.Абрамчук//Механика композитных материалов. — 1983. — №1. — С. 167—169.

124. Демиденко Б.Я. Методика и система автоматизированной обработки результатов измерения светопропускания/Б.Я.Демиденко, А.В.Сандалов, М.З.Медведев и др.//В кн.: Неразрушающие методы контроля в народном хозяйстве. — Рига, 1985. — С. 49—50.

125. Демиденко Б.Я. Автоматизированная система сбора и обработки результатов контроля светопропускания и ее апробирование при пропитке связующим армирующих материалов/Б.Я.Демиденко//Механика композитных материалов. — 1989. — №4. — С. 744—746.
126. Плоткин Л.Г. Технология и оборудование пропитки бумаги полимерами/Плоткин Л.Г. — М.: Лесная промышленность, 1985. — 120 с.
127. Порхаев А.П. Кинетика впитывания жидкости элементарными капиллярами и пористыми материалами/А.П. Порхаев//Коллоидный журнал. — 1949. — Т. 11, №5. — С. 346—353.
128. Шейдеггер А.З. Физика течения жидкости через пористые среды/Шейдеггер А.З. — М.: Наука, 1960. — 196с.
129. Лыков А.В. Явление переноса в капиллярно-пористых телах/Лыков А.В. — М., Наука, 1954. — 296 с.
130. Заславский Н.Н. Установка для оценки степени пропитки волокнистых наполнителей/Н.Н.Заславский, В.А.Сычева, И.Е.Баранник и др.//Заводская лаборатория. — 1987. — №7.— С. 42—43.
131. А.с. 1815608 СССР, МКИ⁵ G01N33/36, G01N15/08. Способ исследования процесса пропитки тканых волокнистых материалов и устройство для его осуществления/А.Е.Колосов, Шкарапута Л.М., И.Е.Нагнибеда и др. (СССР). — №4791299/12; заявл. 14.02.1990; опубл. 15.05.1993, Бюл.№18.
132. А.с. 1714472 СССР, МКИ⁵ G01N21/33. Способ определения содержания летучих компонентов в неотвержденном препреге/А.Е.Колосов, И.Е.Нагнибеда, В.Е.Колосов и др. (СССР). — №4793895/25; заявл. 26.12.1990; опубл.23.02.1992, Бюл.№7.
133. Колосов А.Е. Использование светопропускания для прогнозирования процессов пропитки и сушки изделий на основе ориентированных и тканых волокнистых наполнителей и полимерных связующих/А.Е.Колосов, В.Д.Конев, А.В.Сандалов и др.//Неразрушающий контроль и диагностика свойств композитов и изделий из них: междунар. научн.-техн. конф.: тез. докл. — Рига. — 1991. — Ч.1. — С. 25—28.
134. Грешников В.А. Акустическая эмиссия/В.А.Грешников, Ю.Б.Дробот. — М., Изд-во стандартов, 1976. — 278 с.
135. Тутан М.Я. Исследование акустической эмиссии при нагружении стеклопластиков: автореф. дис. на соискание учен.степ. канд. техн. наук: спец. 05.17.06 «Технология и переработка пластических масс и стеклопластиков»/М.Я.Тутан. — Рига, 1976. — 17 с.
136. Латишенко В.А. Методы и средства изучения повреждаемости композиционных материалов/В.А.Латишенко, И.Г.Матис//Механика композит. материалов. — 1979 — № 2. — С. 344—350.
137. Максимов Р.Д. Диагностирование повреждаемости гибридного композита под действием механических нагрузок/Р.Д.Максимов, В.М.Пономарев//Механика композит. материалов.—1982. — №1. — С. 123—128.
138. Кудряченко В.В. Детермінування моніторингових функцій діагностики і регулювання вмісту летючих компонентів в незатверджених препрегах з використанням методу світлоперепустки/В.В.Кудряченко, І.М.Федоткін,

О.Є.Колосов//Екологія. Людина. Суспільство: IV міжнар. наук.-техн. конф., 14—16 травня 2001 р.: тези доп. — Київ, — 2001. — С. 144—145.

139. Деклар. пат. на винах. 42615А Україна, МПК (2006) G01N15/08. Пристрій для дослідження процесу просочення тканих волокнистих матеріалів полімерними зв'язуючими/Кудряченко В.В., Федоткін І.М., Колосов О.Є. — №2001053298; заявл. 16.05.2001; опубл. 15.10.2001, Бюл. №9.

140. Деклар. пат. на винах. 43268А Україна, МПК 7 G01N15/08, G01N33/36. Спосіб дослідження процесу просочення тканих волокнистих матеріалів полімерними зв'язуючими/Кудряченко В.В., Федоткін І.М., Колосов О.Є. — №2001053301; заявл. 16.05.2001; опубл. 15.11.2001, Бюл. №10.

141. Кудряченко В.В. Прогнозирование технологических параметров процесса пропитки с использованием метода светопропускания в технологии формования тканых полимерных композитов/В.В.Кудряченко, И.М.Федоткин, А.Е.Колосов//Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики: IX ежегодн. междунар. семинар-выставка, 10—14 сентября 2001 г.: тез. докл. — Ялта, 2001. — С. 46—46.

142. Кудряченко В.В. Использование оптического метода неразрушающего контроля для прогнозирования технологических параметров сушки и диагностики качества изделий из тканых полимерных композитов/В.В.Кудряченко, И.М.Федоткин, А.Е.Колосов//Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики: IX ежегодн. междунар. семинар-выставка, 10—14 сентября 2001 г.: тез. докл. — Ялта, 2001. — С. 46—47.

143. Кудряченко В.В. Прогнозування процесів просочення і сушіння виробів на основі тканих наповнювачів та полімерних зв'язуючих з використанням методу світлопропускання/В.В.Кудряченко, І.М.Федоткін, О.Є.Колосов та ін.//Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2001.— №5. — С. 49—61.

144. Колосов О.Є. Використання методу світлоперепустки як нетрадиційного засобу в технології неруйнівного контролю для прогнозування технологічних параметрів сушіння і діагностики якості виробів із тканих полімерних композитів/О.Є.Колосов В.В.Кудряченко, І.М. Федоткін//Інтеграція освіти, науки та виробництва: V міжнар. наук.-метод. конф., 27—28.09.2001р.: тези доп. — Луцьк, 2001. — С. 68—70.

145. Донской А.В. Ультразвуковые электротехнологические установки /А.В.Донской, О.К.Келлер, Г.С.Кратыш. — Л., Энергоиздат, — 1982. — 208с.

146. Кудряченко В.В. Ультразвукова модифікація полімерних композицій/В.В.Кудряченко, К.В.Каток, Н.В.Васильчук та ін.//II міжнар. наук.-техн. конф. по композиційним матеріалам, 5—7 червня 2001 року: тези доп. — Київ, 2001. — С. 84.

147. Кудряченко В.В. Ультразвукова інтенсифікація процесу просякнення тканих наповнювачів епоксидно-поліефірними в'язучими/В.В Кудряченко, І.М.Федоткін, О.Є.Колосов//II міжнар. наук.-техн. конф. по композиційним матеріалам, 5—7 червня 2001 року: тези доп. — Київ, 2001. — С. 85.

148. Деклар.пат.на винах. 43697А Україна, МПК (2006) C08L63/00. Спосіб приготування полімерної композиції для просочення волокнистих

матеріалів/Кудряченко В.В., Федоткін І.М., Колосов О.Є. — №2001053297; заявл. 16.05.2001; опубл. 17.12.2001, Бюл. №11.

149. Кудряченко В.В. Приготування епоксидних композицій для просякнення волокнистих матеріалів з використанням ультразвуку/В.В.Кудряченко, І.М.Федоткін, О.Є.Колосов та ін.//Хімічна промисловість України. 2001. — №5. — С. 34—40.

150. Колосов О.Є. Оптимізація параметрів фізичної модифікації епоксидних олігомерів та композицій на їх основі з застосуванням ультразвуку/О.Є.Колосов//Полімерний журнал. —2005. — №2. — С. 123—130.

151. Колосов О.Є. Аспекти створення системи пошуку і прийняття інженерних рішень при експериментально-статистичному дослідженні конструкційних композиційних матеріалів/О.Є.Колосов, В.І.Сівецький, О.Ю.Пригода та ін.//Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики: XII междунар. конф. и выставка: тез. докл. — Ялта, 2004. — С. 39—41.

152. Колосов О.Є. Дослідження процесів формування полімерних композиційних матеріалів із застосуванням фізичної і хімічної модифікації. Повідомлення 3. Оптимізація параметрів ультразвукової модифікації ненаповнених епоксидних композицій при формуванні виробів, що термоусаджуються, у різночастотному діапазоні за нормального і надлишкового тисків/О.Є.Колосов, Н.Є.Теліцина//Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2005. — №3. — С. 22—30.

153. Колосов А.Е. Формование полимерных композиционных материалов с применением ультразвуковой и химической модификации/А.Е.Колосов, В.В.Кудряченко, В.А.Пахаренко//Композиционные материалы в промышленности (СЛАВПОЛИКОМ): XXIII ежегодн. научн.-практ. конф. с междунар. участием и блиц-выставка: тез. докл. — Ялта, 2003. — С. 50—52.

154. Колосов О.Є. Термоусадження при формуванні виробів для ремонту трубопроводів на базі епоксидних композицій. 1. Особливості здійснення ультразвукової модифікації епоксидних композицій при термоусадженні /О.Є.Колосов//Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2003. — №1. — С. 79—88.

155. Кудряченко В.В. Приготовление эпоксидных композиций для использования в клеевых технологиях ремонта полимерных трубопроводов /В.В.Кудряченко, И.М.Федоткин, А.Е.Колосов//Организация и технологии ремонта машин, механизмов, оборудования: IX междунар. научн.-практ. конф. и выставка, 1—5 октября 2001 г.: тез. докл. — Киев, 2001. — С. 57—58.

156. Плоткин Л.Г. Интенсификация процесса пропитки в производстве ДБСП/Л.Г.Плоткин, С.Я.Шукевич//Пластические массы. — 1982. — №4. — С. 78.

157. Деклар. пат. на винах. 42616А Україна, МПК⁷ B29B15/12. Спосіб просочення і дозованого нанесення зв'язуючого на довгомірний волокнистий матеріал/Кудряченко В.В., Федоткін І.М., Колосов О.Є. - №2001053299; заявл. 16.05.2001; опубл. 15.10.2001, Бюл. №9.

158. Деклар. пат. на винах. № 42617А Україна, МПК⁷ B29B15/10. Пристрій для просочення і дозованого нанесення зв'язуючого на довгомірний волокнистий матеріал/Кудряченко В.В., Федоткін І.М., Колосов О.Є. №2001053300; заявл.

16.05.2001; опубл. 15.10.2001, Бюл. №9.

159. Кудряченко В.В. Шляхи підвищення екологічної безпеки процесів просякнення і сушіння в технології формування тканих полімерних композитів/В.В.Кудряченко, І.М.Федоткін, О.Є.Колосов//Екологія. Людина. Суспільство: IV міжнар. наук.-техн. конф., 14—16 травня 2001 р.: тези доп. — Київ, 2001. — С. 145—146.

160. Кудряченко В.В. Использование ультразвука в технологии формирования тканых полимерных композитов путем/В.В.Кудряченко, И.М.Федоткин, А.Е.Колосов и др.//Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2001. — №6. — С. 70—77.

161. Колосов О.Є. Перспективи використання прогресивної ультразвукової технології для підвищення продуктивності та екологічної безпеки процесів просякнення і сушіння в технології формування тканих полімерних композитів/О.Є.Колосов, В.В.Кудряченко, І.М.Федоткін//Інтеграція освіти, науки та виробництва: V міжнар. наук.-метод. конф., 27—28.09.2001р.: тези доп. — Луцьк, 2001. — С. 34—35.

162. Кудряченко В.В. Технология ремонта полимерных трубопроводов с использованием бандажных стеклопластиковых соединений/В.В.Кудряченко, И.М.Федоткин, А.Е.Колосов//Организация и технологии ремонта машин, механизмов, оборудования: IX междунар. научн.-практич. конф. и выставка, 1—5 октября 2001 г.: тез. докл. — Киев, 2001. — С. 49—50.

163. Свідोцтво про державну реєстрацію прав автора на твір ПА 4723 Україна. Дослідження ефективних режимів процесу просочення тканих волокнистих наповнювачів полімерними зв'язувальними/В.В.Кудряченко; опубл. 22.10.2001. — 154 с.

164. Розробка ефективних засобів для просочення волокнистих матеріалів полімерними зв'язувальними шляхом застосування ультразвукових коливань: звіт про НДР (закл.) І.2 15.17.06/НТУУ КПІ МОН України; керівн. В.В.Кудряченко; викон.: В.В.Кудряченко. — К., 2001. — 48 с. — держреєстр. в УкрІНТЕІ № 0101U006378.

165. Колосов О.Є. Методика розрахунку параметрів пристроїв для ультразвукової обробки і інтенсифікації процесу просочення тканих наповнювачів полімерними зв'язуючими/О.Є.Колосов, В.І.Сівецький//Вісник КНУТД. — 2003. — №1. — С. 156—159.

166. Колосов О.Є. Застосування ультразвуку для формування муфт, що термоусаджуються, з епоксидних полімерів. 1. Теоретичні і технологічні передумови формування трубчастих полімерних виробів, що володіють ефектом пам'яті форми/О.Є.Колосов, В.І.Сівецький//Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2002. — №5. — С. 124—131.

167. Колосов О.Є. Одержання ремонтної клейової композиції з використанням низькочастотного ультразвуку/О.Є.Колосов//Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2002. — №3. — С. 105—113.

168. Шелудченко В.И. Полимерные трубопроводы. 3. Использование химической модификации при получении эпоксидных клеевых ремонтных композиций/В.И.Шелудченко, А.Е.Колосов, В.В.Клявлин и др.//Экотехнологии и

ресурсосбережение. — 2002. — №5. — С. 67—71.

169. Пат. на винах. 32647 Україна, МПК (2006) C08L63/00, C08J3/28. Спосіб одержання епоксидної клейової композиції/Шелудченко В.І., Клявлін В.В. — №2000042471; заявл. 28.04.2000; опубл. 15.02.2001, Бюл. №1.

170. Колосов О.Є. Дослідження процесів формування полімерних композиційних матеріалів із застосуванням фізичної і хімічної модифікації. Повідомлення 1. Оптимізація параметрів хімічної модифікації епоксидних композицій, призначених для ремонту і приготування епоксидних полімерів, що термоусаджуються/О.Є.Колосов, Н.Є. Теліцина//Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2005. — №1. — С. 97—106.

171. Колосов О.Є. Аспекти оптимізації параметрів хімічної модифікації епоксидних композицій, призначених для ремонту/О.Є. Колосов //Композиционные материалы в промышленности (Славполиком—2005): XXV конф. с междунар. участием и блиц-выставка: тез. докл. — Ялта, 2005. — С. 74 — 76.

172. Колосов О.Є. Аспекти оптимізації параметрів хімічної модифікації епоксидних композицій, призначених для приготування епоксидних полімерів, що термоусаджуються/О.Є.Колосов, Н.Є.Теліцина//Композиционные материалы в промышленности (Славполиком—2005): XXV конф. с междунар. участием и блиц-выставка: тез. докл. — Ялта, 2005. — С. 71 — 74.

173. Колосов А.Е. Полимерные трубопроводы. 5. Предпосылки для формирования эпоксидных ремонтных муфт с эффектом термоусадки (обзор)//А.Е.Колосов, В.И.Шелудченко//Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2003. — №1. — С. 74—80.

174. Ван-Кревелен В.Д. Свойства и химическое строение полимеров/В.Д.Ван-Кревелен; [пер. с англ./под ред. Малкина А.Я]. — М.: Химия, 1976. — 414 с.

175. Крыжановский В.К. Свойства сетчатых полимеров, деформированных в высокоэластичном состоянии/В.К.Крыжановский, А.П.Школьников, С.А.Глебов //Пластмассы. — 1987. — №12. — С. 27—28.

176. Пат. на винах. 35661 Україна, МПК (2006) B29C61/00, B29C61/08, C08L63/00, C08J3/28. Спосіб приготування епоксидної композиції для виробів, що термоусаджуються/Клявлін В.В. — №2000052569; заявл. 04.05.2000; опубл. 16.04.2001, Бюл. № 3.

177. Колосов А.Е. Химическая модификация термоусаживающихся муфт на основе эпоксидных композиций/А.Е.Колосов//Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2003. — №5. — С. 56—61.

178. Колосов А.Е. Использование химической модификации при получении эпоксидных клеевых ремонтных композиций для соединения и восстановления полимерных трубопроводов/А.Е.Колосов, В.И.Сивецкий //Композиционные материалы в промышленности» (СЛАВПОЛИКОМ): XXII ежегодн. научн.-практич. конф. с междунар. участием и блиц-выставка, 1—5 июня 2002 г.: тез. докл. — Ялта, 2002. — С. 102.

179. Колосов О.Є. Формування полімерних композиційних матеріалів із застосуванням фізико-хімічної модифікації (у двох частинах). Частина 1.

Дослідження передумов направленої здійснення фізико-хімічної модифікації/Колосов О.Є. — К.: НТУУ "КПІ", 2005. — 251 с.

180. Луговской А.Ф. Методика расчета ультразвукового кавитационного устройства с излучающей пластиной/А.Ф.Луговской, А.Е.Колосов //Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2005. — №1. — С. 59—67.

181. Колосов А.Е. Особенности расчета ультразвуковых кавитаторов на базе пьезокерамических преобразователей с излучающей пластиной/А.Е.Колосов, А.Ф.Луговской, В.И.Сивецкий и др.//Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: V промышл. конф. с междунар. участием и блиц-выставка: тез. докл. — Славское, 2005. — С. 252—253.

182. Колосов А.Е. Оптимизация параметров технологических средств для дозированного нанесения полимерных связующих на тканые наполнители при формировании тканых полимерных композитов/А.Е.Колосов, В.С.Мельничук, В.Б.Ленский и др.//Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: V промышл. конф. с междунар. участием и блиц-выставка: тез. докл. — Славское, 2005. — С. 228—230.

183. Луговской А.Ф. Расчет ультразвуковых диспергаторов с составными пьезоэлектрическими преобразователями/А.Ф.Луговской//В кн.: Вестник Национального технического университета Украины (КПИ). — Сер. машиностроение. — Київ: ВІПОЛ. — Вып. 33. — 1998. — С. 291—296.

184. Тимошенко С.П. Колебания в инженерном деле/С.П.Тимошенко, Д.Х.Янг, У.Уивер; [пер. с англ. Корнейчука Л.Г./ под ред. Григолюка Э.И.]. — М.: Машиностроение, 1985. — 424 с.

185. Кумабэ Д. Вибрационное резание/Кумабэ Д.; [пер. с япон. Л. Масленникова/под ред. Портнова И.И., Белова В.В.]. — М.: Машиностроение, 1985. — 424 с.

186. Ультразвуковая технология/Агранат Б.А., Башкиров В.И., Китайгородский Ю.И., Хавский Н.Н.; [под ред. проф. Аграната Б.А.]. — М.: Металлургия, 1974. — 504 с.

187. Луговський О.Ф. Методика розрахунку ультразвукового диспергатора з радіально-згинними коливаннями до систем підготовки паливно-повітряної суміші/ Луговський О.Ф., В.І. Чорний//Вест. нац. техн. ун-та України "Киевський політехн. інститут". — Сер. машиностроение. — 1999. — Вып. 34. — С. 79—87.

188. Луговський О.Ф. Методика розрахунку ультразвукового кавітаційного апарата з проточною камерою/О.Ф.Луговський//Наукові вісті НТУУ КПІ. — 2003. — №1. — С. 50—56.

189. Колосов О.Є. Застосування ультразвуку для формування муфт, що термоусаджуються, із епоксидних полімерів. 2. Теоретичні і технологічні особливості здійснення ультразвукової обробки/О.Є.Колосов, В.І.Сівецький//Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2002. — №6. — С. 118—123.

190. Шелудченко В.И. Полимерные трубопроводы. 4. Ультразвуковая физическая модификация при получении эпоксидных клеевых ремонтных композиций/В.И.Шелудченко, А.Е.Колосов, В.В.Клявлин и др.//Экотехнологии и

ресурсосбережение. — 2002. — №6. — С. 51—55.

191. Основы физики и техники ультразвука/Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хавский Н.Н., Эскин Г.И. — М.: Высш. школа, 1987. — 352 с.

192. Догадкин Б.А. Химия эластомеров/Догадкин Б.А. — М.: Химия, 1972. — 392 с.

193. Колосов О.Є. Дослідження процесів формування полімерних композиційних матеріалів із застосуванням фізичної і хімічної модифікації. Повідомлення 2. Оптимізація параметрів хімічної і ультразвукової модифікації наповнених епоксидних композицій при формуванні виробів, що термоусаджуються/О.Є.Колосов, Н.Є.Теліцина//Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2005. — №2. — С. 31—40.

194. Колосов А.Е. Использование низкочастотного ультразвука при формировании эпоксидных ремонтных муфт с эффектом термоусадки для соединения и восстановления полимерных трубопроводов/А.Е.Колосов В.И.Сивецкий, А.Л.Сокольский и др.//Композиционные материалы в промышленности (СЛАВПОЛИКОМ): XXII ежегодн. научн.-практич. конф. с междунар. участием и блиц-выставка: тез. докл. — Ялта, 2002 г. — С.102.

195. Колосов А.Е. К оптимизации параметров процессов дозированного нанесения полимерных связующих на тканый наполнитель и сушки пропитанного наполнителя в технологии формирования тканых полимерных композитов/А.Е.Колосов//Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2005. — №2. — С. 63—72.

196. Дослідження процесів виготовлення полімерних композиційних матеріалів поліпшеної якості на основі вуглецеволокнистих наповнювачів: звіт про НДР №2005 (закл.) І.2 15.17.06/НТУУ КПІ МОН України; керівн. В.І.Сівецький; викон.: В.І.Сівецький, О.Є. Колосов, В.Б.Ленський та ін. — К., 1997. — 31 с. — Держреєстр. в УкрІНТЕІ № 0196U001565.

197. Науково-технічні основи створення медичних засобів із армованих пластиків для ортопедії і травматології: звіт про НДР №2221 (закл.) І.2 15.17.06/НТУУ КПІ МОН України; керівн. В.І.Сівецький; викон.: В.І.Сівецький, О.Є.Колосов, О.Ю.Горобець та ін. — К., 2000. — 96 с. — Держреєстр. в УкрІНТЕІ № 0198U000330.

198. Розробка прогресивних технологій виготовлення деталей та вузлів засобів механізації в машинобудуванні з використанням полімерних композитів: звіт про НДР №2222 (закл.) І.2 15.17.06/НТУУ КПІ МОН України; керівн. В.С.Бондарєв; викон.: В.С.Бондарєв, В.І.Сівецький, О.Є.Колосов та ін. — К., 2000. — 97 с. — Держреєстр. в УкрІНТЕІ № 0198U0000331.

199. Теоретичні основи прогнозування властивостей і діагностики якості елементів конструкцій із полімерних композитів на базі методу неруйнівного контролю: звіт про НДР №2368 (закл.) І.2 15.17.06/НТУУ КПІ МОН України; керівн. В.В. Клявлін; викон.: В.В.Клявлін, В.І.Сівецький, О.Є.Колосов та ін. — К., 2002. — 101 с. — Держреєстр. в УкрІНТЕІ № 0100U000896.

200. Дослідження ультразвукової кавітаційної технології для підвищення експлуатаційних характеристик епоксидно-поліефірних покриттів: звіт про НДР №2370 (закл.) І.2 15.17.06/НТУУ КПІ МОН України; керівн. І.М.Федоткін;

викон.: І.М.Федоткін, В.І. Сівецький, О.Є.Колосов та ін. — К., 2002. — 102 с. — Держреєстр. в УкрІНТЕІ № 0100U000897.

201. Теоретичні засади створення гідростатично міцних композиційних матеріалів на основі мікросферичних наповнювачів: звіт про НДР №2005 (закл.) І.2 15.17.06/НТУУ КПІ МОН України; керівн. О.С.Сахаров; викон.: О.С.Сахаров, В.І.Сівецький, О.Є.Колосов та ін. — К., 2002. — 122 с. — Держреєстр. в УкрІНТЕІ № 0100U000898.

202. Наукові основи створення фітингів, що термоосаджуються, із реактопластів з використанням ультразвукової кавітаційної технології: звіт про НДР №2492 (закл.) І.2 15.17.06/НТУУ КПІ МОН України; керівн. І.М.Федоткін; викон.: І.М.Федоткін, В.І.Сівецький, О.Є.Колосов та ін. — К., 2003. — 132 с. — Держреєстр. в УкрІНТЕІ № 0101U000401.

203. Розробка прогресивних технологій відновлення поліетиленових трубопроводів з використанням клейових сумішевих полімерних композиційних матеріалів: звіт про НДР №2498 (закл.) І.2 15.17.06/НТУУ КПІ МОН України; керівн. В.І.Сівецький; викон.: В.І.Сівецький, О.Є.Колосов, В.М.Кривошеєв та ін. — К., 2003. — 152 с. — Держреєстр. в УкрІНТЕІ № 0101U000402.

204. Колосов О.Є. Ультразвукова активація поверхні поліетиленових труб / О.Є.Колосов, В.І.Сівецький // Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2002. — №2. — С. 113—121.

205. Волков С.С. Сварка пластмасс ультразвуком / С.С.Волков, Б.Я.Черняк. — М.: Химия, 1986. — 256 с.

206. Сударушкин Ю.К. Термообработка с применением ультразвука изделий из термопластичных материалов/Ю.К.Сударушкин, Д.С.Романов, А.А.Панкратов // Композиционные материалы в промышленности: XXI научн.-практич. конф., 20—25 мая 2001г.: тез. докл. — Ялта, 2001. — С. 131.

207. Шелдченко В.И. Полимерные трубопроводы. 6. Использование низкочастотного УЗ при формовании эпоксидных ремонтных муфт с эффектом термоусадки / В.И.Шелдченко, А.Е.Колосов // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2003. — №3 — С. 67—72.

208. Пат. на винах. 35659 Україна, МПК (2006) F16L47/02, B29C61/08, C08L63/00, C08J3/28, C09J5/08. Спосіб одержання муфти, що термоусаджується, з епоксидних композицій/Шелдченко В.І., Клявлін В.В. — №2000042472; заявл. 28.04.2000; опубл. 16.04.2001, Бюл. №3.

209. Пат. на винах. 23579 Україна, МПК (2006) B29C61/00. Спосіб виготовлення муфти, що термоусаджується/Білошенко В.О., Строганов В.Ф., Шелдченко В.І. та ін. — №97063259; заявл. 27.06.1997; опубл. 02.06.1998, Бюл. № 4.

210. Колосов О.Є. Клейова технологія з'єднання поліетиленових труб з застосуванням ультразвуку. 1. Аналіз існуючих технологій з'єднання та особливості розробленої дослідної технології / О.Є.Колосов // Хімічна промисловість України. — 2002. — №2. — С. 38—40.

211. Колосов О.Є. Клейова технологія з'єднання поліетиленових труб з застосуванням ультразвуку. 2. Аналіз ефективності застосування розробленої

дослідної технології / О.Є.Колосов // Хімічна промисловість України. — 2002. — №3. — С. 27—30.

212. Колосов О.Є. Термоусадження при формуванні виробів для ремонту трубопроводів на базі епоксидних композицій. 2. Особливості з'єднання поліетиленових труб термоосаджуючими муфтами з застосуванням бандажування / О.Є.Колосов // Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2003. — №2. — С. 116—124.

213. Пат. на винах. 40012 Україна, МПК (2006) B29C65/08, F16L47/00. Спосіб бандажного з'єднання поліетиленових труб / Клявлін В.В. — №200052572; заявл. 04.05.2000; опубл. 16.07.2001, Бюл. № 6.

214. Шелудченко В.И. Полимерные трубопроводы. 7. Формование термоусаживающихся муфт из наполненных эпоксидных композиций с использованием низкочастотного УЗ / В.И.Шелудченко, А.Е.Колосов // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2003. — №5. — С. 73—78.

215. Колосов А.Е. Перспективность применения терморезисторных муфт и деталей для ремонта полиэтиленовых трубопроводов / А.Е.Колосов // Композиционные материалы в промышленности (Славполиком—2004): XXIV конф. с междунар. участием и блиц-выставка: тез. докл. — Ялта, 2004. — С. 38 — 40.

216. Шишко Г.Г. Эксплуатация и ремонт систем газоснабжения / Шишко Г.Г. — К.: МП "Радуга", 1992. — С. 109—110.

217. Колосов А.Е. Ремонт полиэтиленовых газопроводов с применением терморезисторных муфт / А.Е.Колосов, В.Б.Ленский, Б.Е.Степаненко и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2006. — №2. — С. 65—72.

218. Кудряченко В.В. Кінетичні рівняння процесу просочення тканих волокнистих наповнювачів полімерними зв'язуючими/В.В.Кудряченко, О.Є.Колосов, В.І.Сівецький // Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2001.— №6. — С. 89—100.

219. Колосов О.Є. Про доцільність застосування оптичного методу неруйнівного контролю для прогнозування технологічних процесів просочування і сушіння капілярно-волокнистих матеріалів / О.Є.Колосов // Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики: XII междунар. конф. и выставка: тез. докл. — Ялта, 2004. — С. 37—38.

220. Колосов О.Є. Визначення структурних характеристик орієнтованих волокнистих наповнювачів на базі структурної моделі композиційно-волокнистих середовищ / О.Є.Колосов // XXIII ежегодн. научн.-практич. конф. с междунар.участием и блиц-выставка «Композиционные материалы в промышленности»: тез. докл. — Ялта, 2003 г. — С. 52—55.

221. Колосов А.Е. Оптимизация сушки предварительно пропитанных полимерными связующими тканых наполнителей/А.Е.Колосов, А.Ю.Пригода, В.Б.Ленский и др. // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: V промышл. конф. с междунар. участием и блиц-выставка: тез. докл. — Славское, 2005. — С. 230 — 232.

222. Дослідження процесів дозованого нанесення і просочення армуючих тканих наповнювачів полімерними зв'язуючими: звіт про НДР №2652 (закл.) І.2 15.17.06/НТУУ КПІ МОН України; керівн. Є.М.Панов; викон.: Є.М.Панов,

В.І.Сівецький, О.Є.Колосов та ін. — К., 2005. — 153 с. — Держреєстр. в УкрІНТЕІ № 0103U000203.

223. Колосов О.Є. Формування полімерних композиційних матеріалів із застосуванням фізико-хімічної модифікації (у двох частинах). Частина 2. Ефективні режими та обладнання для здійснення фізико-хімічної модифікації/О.Є.Колосов, В.І.Сівецький. — К.: НТУУ "КПІ", 2006. — 196 с.

224. А.с. 280576 СССР, МКИ³ C08J5/24. Способ изготовления препрега/А.Е.Колосов, В.В.Клявлин, В.В.Воробей и др. (СССР). — №3182894/23-05; заявл. 09.09.1987; опубл. 01.08.1988 (публикация в открытой печати запрещена).

225. А.с. 1464441 СССР, МКИ МКИ³ C08J5/24. Способ получения препрега/А.Е.Колосов, В.В.Клявлин, А.А.Каримов и др. (СССР). — №4187362/23-05; заявл. 29.01.1987; опубл. 08.11.1988 (для служебного пользования).

226. Колосов А.Е. Оптимизация технологических параметров "мокрой" намотки полимерных волокнистых композитов и ее ультразвуковая интенсификация: автореф. дис. на соискание учен.степ. канд. техн. наук: спец. 05.17.06 «Технология и переработка пластических масс и стеклопластиков»/А.Е.Колосов. — Рига, 1989. — 16 с. (для служебного пользования).

227. А.с. 309986 СССР, МКИ³ C08J5/24. Способ ультразвукового получения препрега/А.Е.Колосов, М.Е.Игнатов, Е.А.Бурдин и др. (СССР). — №4512844/23-05; заявл. 19.04.1989; опубл. 01.03.1990 (публикация в открытой печати запрещена).

228. Розроблення теоретичних засад енерго-та ресурсо-зберігаючих технологій виготовлення високоміцних конструкційних композиційних матеріалів: звіт про НДР №2653 (закл.) І.2 15.17.06/НТУУ КПІ МОН України; керівн. О.С.Сахаров; викон.: О.С.Сахаров, В.І.Сівецький, О.Є.Колосов та ін. — К., 2004. — 256 с. — Держреєстр. в УкрІНТЕІ № 0102U000635.

229. Колосов О.Є. Деякі підходи до оцінки висоти просочування однонаправлених капілярно-волокнистих наповнювачів під дією звукокапілярного ефекту / О.Є.Колосов // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: VI промышл. конф. с междунар. участием и блиц-выставка: тез. докл. — Славское, 2006. — С. 96—98.

230. Колосов О.Є. Прив'язка діагностичних засобів прогнозування параметрів процесу попереднього сушіння до конструктивних елементів просочувально-сушильного обладнання/О.Є.Колосов//Композиционные материалы в промышленности: XXVI ежегодн. научн.-практич. конференции с междунар. участием и блиц-выставка: тез. докл. — Ялта, 2006 г. — С. 93—96.

231. Колосов А.Е. Изготовление изделий из тканых полимерных композиционных материалов на базе пропиточно-сушильного оборудования с применением низкочастотного ультразвука/А.Е.Колосов//Композиционные материалы в промышленности: XXVI ежегодн. научн.-практич. конференции с междунар. участием и блиц-выставка: тез. докл. — Ялта, 2006 г. — С. 97—98.

232. Пат. на кор. мод. 15244 Україна, МПК (2006) G01N21/33. Спосіб визначення вмісту летючих компонентів у незатверділому препрезі/Колосов О.Є. — №u200512821; заявл. 29.12.2005; опубл. 15.06.2006, Бюл. №6.

233. Пат. на кор. мод. 24473 Україна, МПК (2006) C08L63/00. Спосіб одержання епоксидної композиції/Колосов О.Є. — №a200602592; заявл. 10.03.2006; опубл. 10.07.2007, Бюл. №10.

234. Федоткін І.М. Ефективні енерго-та ресурсозберігаючі засоби для сушіння капілярно-пористих матеріалів / Федоткін І.М., Сівецький В.І., Колосов О.Є., Жученко А.І. — К: НТУУ КПІ, 2006. — 196 с.

235. Моделювання процесів формування полімерних композиційних матеріалів із застосуванням фізичної модифікації: звіт про НДР №2920 (закл.) І.2 15.17.06/НТУУ КПІ МОН України; керівн. Є.М.Панов; викон.: Є.М.Панов, В.І.Сівецький, О.Є.Колосов та ін. — К., 2008. — 228 с. — Держреєстр. в УкрІНТЕІ № 0106U0002131.

236. Колосов О.Є. Методика вибору ефективних конструктивно-технологічних параметрів пристроїв для ультразвукової модифікації рідких полімерних композицій та волокнистих наповнювачів/О.Є.Колосов//Вісник НТУУ КПІ. — Сер. «Машинобудування». — 2007. — №50. — С. 27—34.

237. Колосов О.Є. Високоєфективні технічні і технологічні рішення переробки рідинних епоксидних композицій з використанням низькочастотної УЗ-кавітаційної модифікації/О.Є.Колосов, В.І.Сівецький//Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики: XIV междунар. конф. и выставка: тез. докл. — Ялта, 2006. — С. 144—145.

238. Колосов О.Є. Аспекти розроблення наукових основ направленою застосування УЗ-модифікації при формуванні виробів із термопластичних і реактопластичних полімерних композиційних матеріалів/О.Є.Колосов, В.І.Сівецький//Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: VII промышл. конф. с междунар. участием и блиц-выставка, 12—16.02.2007г.: тез. докл. — Славское, 2007. — С. 93—94.

239. Колосов О.Є. Аспекти вибору ефективних конструктивно-технологічних параметрів пристроїв для уз-модифікації рідких полімерних композицій та волокнистих наповнювачів/Колосов О.Є./Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики: XV междунар. конф. и выставка: тез. докл. — Ялта, 2007. — С. 28—31.

240. Колосов О.Є. Розрахунково-експериментальні підходи до прогнозування кінетичних параметрів процесів просочування і попереднього сушіння при формуванні волокнистих полімерних композиційних матеріалів/О.Є.Колосов//Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: VIII промышл. конф. с междунар. участием и блиц-выставка, 11—15.02.2008г.: тез. докл. — Славское, 2008. — С. 128—129.

241. Колосов О.Є. Прогнозування технологічних параметрів процесу просочування орієнтованих армуючих волокнистих наповнювачів реактопластичними зв'язуючими/О.Є.Колосов//Композиционные материалы в

промышленности: XXVIII ежегодн. научн.-практич. конференции с междунар. участием и блиц-выставка: тез. докл. — Ялта, 2008 г. — С. 247—248.

242. Колосов О.Є. Ефективні засоби неруйнівного контролю для експериментального дослідження і прогнозування технологічних параметрів процесу просочування орієнтованих армуючих волокнистих наповнювачів реактопластичними зв'язуючими / Колосов О.Є. // Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики: XVI междунар. конф. и выставка: тез. докл. — Ялта, 2008. — С. 156—157.

243. Колосов О.Є. Розроблення і патентування методики розрахунку ультразвукового кавітаційного пристрою з випромінюючою пластиною, що використовується для ультразвукової модифікації рідких епоксидних композицій та інтенсифікації процесів просочування і дозованого нанесення/О.Є. Колосов//Прогресивна техніка і технологія—2009: X міжнар. конф.: тез. доп. — Севастополь, 2009. — С. 92.

244. Колосов О.Є. Аспекти патентування результатів математичного моделювання процесів формування багатокомпонентних полімерних композиційних матеріалів із застосуванням направленої фізико-хімічної модифікації/О.Є. Колосов//Композиційні матеріали: IV міжнар. наук.-техн. інтернет-конф.: тез. доп. — Київ, 2009. — С. 103—104.

245. Колосов О.Є. Аспекти математичного моделювання процесів формування багатокомпонентних полімерних композиційних матеріалів із застосуванням направленої фізико-хімічної модифікації/О.Є. Колосов В.П. Сербін, Р.В. Сербіна та ін.//IV міжнар. наук.-техн. конф. "Композиційні матеріали": тез. доп. — Київ, 2009. — С. 73—74.

246. Пат. на кор. мод. 24473 Україна, МПК (2006) C08L63/00. Спосіб одержання епоксидної композиції/Колосов О.Є. — №a200602592; заявл. 10.03.2006; опубл. 10.07.2007, Бюл. №10.

247. Пат. на кор. мод. 30121 Україна, МПК (2006) G01N15/08. Спосіб прогнозування оптимального зусилля натягнення волокнистого наповнювача при просочуванні/Колосов О.Є. — №u200712277; заявл. 06.11.2007; опубл. 11.02.2008, Бюл. №3.

248. Пат. на кор. мод. 30123 Україна, МПК (2006) G01N15/08. Спосіб визначення ефективного радіусу пор у структурі полімерних композиційних матеріалів на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів/Колосов О.Є. — №u200712279; заявл. 06.11.2007; опубл. 11.02.2008, Бюл. №3.

249. Пат. на кор. мод. 30124 Україна, МПК (2006) G01N15/08. Спосіб вимірювання розподілу пор за розмірами у структурі полімерних композиційних матеріалів на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів/Колосов О.Є. — №u200712280; заявл. 06.11.2007; опубл. 11.02.2008, Бюл. №3.

250. Пат. на кор. мод. 30125 Україна, МПК (2006) G01N15/08. Спосіб визначення ефективного радіусу пор армуючих волокнистих наповнювачів з регулярною структурою/Колосов О.Є. — №u200712281; заявл. 06.11.2007; опубл. 11.02.2008, Бюл. №3.

251. Пат. на кор.мод. 30126 Україна, МПК (2006) B29B15/08. Спосіб активації поверхні сухих волокнистих наповнювачів/Колосов О.Є. — №u200712282; заявл. 06.11.2007; опубл. 11.02.2008, Бюл. №3.

252. Пат. на кор.мод. 30420 Україна, МПК (2006) G01N15/08. Спосіб визначення оптимального зусилля натягнення волокнистого наповнювача при просочуванні/Колосов О.Є. — №u200712283; заявл. 06.11.2007; опубл. 25.02.2008, Бюл. №4.

253. Пат. на кор.мод. 30505 Україна, МПК (2006) B29B15/00. Спосіб вибору ефективних конструктивно-технологічних параметрів пристроїв для ультразвукової модифікації рідких полімерних композицій та волокнистих наповнювачів/Колосов О.Є. — №u200713003; заявл. 23.11.2007; опубл. 25.02.2008, Бюл. №4.

254. Пат. на винах. 82975 Україна, МПК (2006) G01N15/08. Спосіб визначення ефективного радіусу пор орієнтованих волокнистих наповнювачів у залежності зусилля натягнення наповнювача при просочуванні/Колосов О.Є. — №a200712276; заявл. 06.11.2007; опубл. 25.01.2008, Бюл. №10.

255. Пат. на кор.мод. 38218 Україна, МПК (2006) C08J5/24. Спосіб отримання препрегу/Колосов О.Є. — №u200810073; заявл. 04.08.2008; опубл. 25.12.2008, Бюл. №24.

256. Пат. на кор.мод. 38220 Україна, МПК (2006) B29B15/00. Спосіб видалення надлишків полімерного зв'язуючого в просоченому волокнистому матеріалі/Колосов О.Є. — №u200810080; заявл. 04.08.2008; опубл. 25.12.2008, Бюл. №24.

257. Пат. на кор.мод. 38225 Україна, МПК (2006) G01N33/24. Спосіб визначення максимальної висоти капілярного підйому при просоченні орієнтованих волокнистих наповнювачів/Колосов О.Є. — №u200810156; заявл. 06.08.2008; опубл. 25.12.2008, Бюл. №24.

258. Пат. на кор.мод. 38919 Україна, МПК (2009) B05C3/00. Пристрій для оптичного дослідження кінетики поздовжнього просочення волокнистих наповнювачів полімерними зв'язуючими/Колосов О.Є. — №u200810149; заявл. 06.08.2008; опубл. 26.01.2009, Бюл. №2.

259. Пат. на кор.мод. №39145. МПК (2009) C08J5/24. Спосіб просочення орієнтованих волокнистих наповнювачів епоксидними зв'язуючими/Колосов О.Є. — №u200810079; заявл. 04.08.2008; опубл. 10.02.2009, Бюл. №3.

260. Пат. на кор.мод. 39146 Україна, МПК (2009) C08J5/24. Спосіб ультразвукового виготовлення препрегу на основі епоксидних зв'язуючих і волокнистих наповнювачів/Колосов О.Є. — №u200810081; заявл. 04.08.2008; опубл. 10.02.2009, Бюл. №3.

261. Пат. на кор.мод. 39147 Україна, МПК (2009) C08J5/24. Спосіб фізичної модифікації епоксидних композицій/Колосов О.Є. — №u200810082; заявл. 04.08.2008; опубл. 10.02.2009, Бюл. №3.

262. Пат. на кор.мод. 39150 Україна, МПК (2009) B29B15/08. Спосіб ультразвукового просочування безперервних волокнистих наповнювачів полімерними зв'язуючими/Колосов О.Є. — №u200810150; заявл. 06.08.2008; опубл. 10.02.2009, Бюл. №3.

263. Пат. на кор.мод. 39648 Україна, МПК (2009) B05C3/02. Пристрій для дослідження кінетики поперечного просочення матеріалів на основі стрічкових тканих армуючих наповнювачів і полімерних зв'язуючих/Колосов О.Є. — №u200810132; заявл. 06.08.2008; опубл. 10.03.2009, Бюл. №5.

264. Пат. на кор.мод. 39649 Україна, МПК (2009) D06B1/00. Спосіб просочення довгомірних волокнистих наповнювачів полімерними зв'язуючими/Колосов О.Є. — №u200810148; заявл. 06.08.2008; опубл. 10.03.2009, Бюл. №5.

265. Пат. на кор.мод. 39730 Україна, МПК (2009) C08J5/00. Спосіб отримання високоміцного препрегуна основі епоксидних зв'язуючих і волокнистих наповнювачів/Колосов О.Є., Сівецький В.І., Сахаров О.С., Колосова О.П., Степаненко Б.Є. — №u200811799; заявл. 03.10.2008; опубл. 10.03.2009, Бюл. №5.

266. Пат. на кор.мод. 39733 Україна, МПК (2009) C08J5/24. Спосіб отримання препрега/Колосов О.Є., Сівецький В.І., Сахаров О.С. та ін. — №u200811805; заявл. 03.10.2008; опубл. 10.03.2009, Бюл. №5.

267. Пат. на кор.мод. 39729 Україна, МПК (2009) B05C3/00. Спосіб просочення орієнтованих волокнистих наповнювачів епоксидними зв'язуючими/Колосов О.Є., Сівецький В.І., Сахаров О.С. та ін. — №u200811798; заявл. 03.10.2008; опубл. 10.03.2009, Бюл. №5.

268. Свідоцтво про державну реєстрацію прав автора на твір ПА №18404 Україна. Ефективні режими та обладнання для здійснення фізико-хімічної модифікації при формуванні полімерних композиційних матеріалів /Колосов О.Є., Сівецький В.І.; опубл. 26.10.2006.

269. Свідоцтво про державну реєстрацію прав автора на службовий твір №21981 Україна. Конспект лекцій «Формування полімерних композиційних матеріалів із застосуванням фізико-хімічної модифікації. Частина 1. Дослідження передумов направленою здійснення фізико-хімічної модифікації»/Колосов О.Є.; опубл. 10.09.2007.

270. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / А.В.Букетов., П.Д.Стухляк, Є.М.Кальба. — Тернопіль: Збруч, 2005. — 182 с.

271. Пат. на кор.мод. 48177 Україна, МПК (2009) B29B15/12. Спосіб прогнозування параметрів продуктивності обладнання, призначеного для ультразвукової обробки епоксидних композицій/Колосов О.Є., Сівецький В.І., Сахаров О.С. та ін. - №u2009 09330; заявл. 11.09.2009; опубл. 10.03.2010, Бюл. №5.

272. Пат. на кор.мод. 48178 Україна МПК (2009) B29B15/12. Спосіб вибору ефективних параметрів ультразвукової обробки епоксидних композицій/Колосов О.Є., Сівецький В.І., Сахаров О.С. та ін. - №u2009 09331; заявл. 11.09.2009; опубл. 10.03.2010, Бюл. №5.

273. Пат. на кор.мод. 48179 Україна, МПК (2009) C08L63/00. Спосіб прогнозування експлуатаційних властивостей епоксидних полімерів, отриманих на основі епоксидних композицій з використанням ультразвуку/Колосов О.Є.,

Сівецький В.І., Сахаров О.С. та ін. - №u2009 09332; заявл. 11.09.2009; опубл. 10.03.2010, Бюл. №5.

274. Колосов О.Є. Аналіз особливостей просочувально-сушильного обладнання для виготовлення препрегів, а також перспективності використання ультразвуку для їх енергоощадного одержання / О.Є.Колосов // Вісник НТУУ «КПІ», Сер. «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2013. – №1(11). – С. 5–16.

275. Електронний ресурс:

http://www.ukrniitm.dp.ua/index.php?option=com_content&view=article&id=51&lang=ru

276. Савин И. Комплексная модернизация системы автоматизации пропиточной машины ЛЭСТ-1200/ И.Савин, Г. Бабакин // Современные технологии автоматизации. – 2010. - №1. – С. 70–79.

277. <http://russianengineering.narod.ru/projekt/intec-electroisolit-2012.htm>

278. http://vetc.viam.ru/index.php?id_page=3

279. Огороков В. В. Международные выставки «Композит-Экспо – 2010» и «Полиуретанэкс – 2010» / Огороков В. В. // Полимерные материалы. – 2010. – № 4 – 5 (131 – 132). – С. 26–31.

280. Електронний ресурс: http://c-a-m.narod.ru/oborudovanie/impregnation/Glass_Fabric_Vertical_Impregnation_Line_Rus.pdf

281. Колосов О. Є. Технологія одержання багатокомпонентних епоксиполімерів із застосуванням направленої фізико-хімічної модифікації / Колосов О. Є., Сівецький В. І., Панов Є. М. – К: НТУУ КПІ, 2010. – 220 с.

282. Колосов О.Є. Математичне моделювання базових процесів виготовлення полімерних композиційних матеріалів із застосуванням ультразвукової модифікації / Колосов О.Є., Сівецький В.І., Панов Є.М. та ін. – К.: ВД «Едельвейс», 2012. – 268 с.

283. Колосов О.Є. Прогнозування кінетики випаровування розчинників під час сушіння тканих просочених наповнювачів / О.Є.Колосов, В.І.Сівецький // Вісник НТУУ «КПІ», Сер. «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2012. – №2 (10). – С. 56–60.

284. Колосов О.Є. Деякі приклади застосування розроблених енергоефективних технологічних засад одержання препрегів для процесів змішування, просочування волокнистих наповнювачів та дозованого нанесення на них епоксидних зв'язуючих з використанням ультразвуку/ О.Є.Колосов // Вісник НТУУ «КПІ», Сер. «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2013. – №2 (12).

285. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: [учебное пособие] / М.Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А. А. Берлина. – С-Пб.: Профессия, 2008. – 560 с.

286. Колосов О.Є. Технічний твір «Створення технічних засад одержання високоміцних виробів з конструкційних композиційних матеріалів для спеціального машинобудування (з ілюстраціями)» / О.Є.Колосов, В.І.Сівецький. – Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір №53151 від 16.01.2014; заявка №53426 від 13.11.2013р.

287. Колосов О.Є. «Технічні засоби для одержання волокнистонаповнених реактопластичних полімерних композиційних матеріалів із застосуванням ультразвуку (з ілюстраціями)» / О.Є.Колосов, В.І.Сивецький, О.П.Колосова. – Свідoctво про реєстрацію авторського права на твір №54862 від 20.05.2014; заявка №55207 від 14.03.2014р.

288. Колосов А.Е. Технология формования изделий из полимерных композиционных материалов с применением интенсифицирующих методов / А.Е.Колосов, В.И. Сивецкий, Е.П.Колосова и др. - Свидетельство о депонировании произведения в БД РАО «Копирус» (г. Москва); № 014-003246 от 10.04.2014. - ISBN 978-5-4472-3199-6.

289. Колосов А.Е. Моделирование технологических процессов и оборудования для формования изделий из полимерных композиционных материалов / А.Е.Колосов, В.И. Сивецкий, Е.П.Колосова и др. - Свидетельство о депонировании произведения в БД РАО «Копирус» (г. Москва) ; № 014-003247 дата 10.04.2014. - ISBN 978-5-4472-3200-9.

290. Колосов О.Є. Фізична модель структури капілярно-пористого середовища на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів / О.Є. Колосов, В.І. Сивецький, Л.А.Кричковська, О.П.Колосова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – №1. – С. 6-9.

291. Колосов О.Є. Кінетика процесу просочування волокнистих наповнювачів композиціями епоксидних полімерів / О.Є. Колосов, В.І. Сивецький, Л.А.Кричковська, О.П.Колосова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – №2. – С. 13-16.

292. Сахаров А.С. Физическая и математическая модели плавления полимеров в каналах червячных машин / А.С. Сахаров, В.И. Сивецкий, А.Е.Колосов, Д.Э. Сидоров, А.Л. Сокольский // Химическое и нефтяное машиностроение (Москва). – 2013. – №6. – С. 3-7.

293. Колосов О.Є. Аналіз особливостей просочувально-сушильного обладнання для виготовлення препрегів, а також перспективності використання ультразвуку для їх енергоощадного одержання / О.Є. Колосов // Вісник НТУУ «КПІ», Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2013. – №1(11). – С. 5-16.

294. Колосов О.Є. Деякі приклади застосування розроблених енергоефективних технологічних засад одержання препрегів для процесів змішування, просочування волокнистих наповнювачів та дозованого нанесення на них епоксидних зв'язуючих з використанням ультразвуку / О.Є. Колосов // Вісник НТУУ «КПІ», Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2013. – №2(12). – С. 23-28.

295. Колосов А.Е. Предпосылки использования ультразвуковой обработки для интенсификации технологических процессов получения полимерных композиционных материалов / Колосов А.Е. // Химическое и нефтяное машиностроение (Москва). – 2014 – №1. – С. 7-12.

296. Колосов А.Е. Низкочастотная ультразвуковая обработка - эффективный метод модификации жидких реактопластичных сред / А.Е.

Колосов // Химическое и нефтяное машиностроение (Москва). – 2014 – №2. – С. 6-9.

297. Колосов А.Е. Влияние режимов низкочастотной ультразвуковой обработки на эксплуатационные свойства реактопластичных полимерных композиционных материалов / А.Е. Колосов // Химическое и нефтяное машиностроение (Москва). – 2014 – №3. – С. 7-11.

298. Колосов А.Е. Эффективность разночастотной ультразвуковой обработки жидких реактопластичных композиций / А.Е. Колосов. // Химическое и нефтяное машиностроение (Москва). – 2014 – №4 – С. 43-46.

299. Колосов О.Є. Проектування конструктивно-технологічних параметрів вузлів просочування і дозованого нанесення просочувально-сушильного комплексу, призначеного для одержання намоточних виробів з волокнистих реактопластичних полімерних композитів / О.Є. Колосов. // Збірник наукових праць Луцького НТУ «Технологічні комплекси». – 2014. - №1(9). - С. 87—97.

300. Колосов А.Е. Низкочастотная ультразвуковая обработка жидких реактопластичных сред при вариации давления / А.Е. Колосов // Химическое и нефтяное машиностроение (Москва). – 2014 – №5. – С. 46-48.

301. Коновалов В.И. Пропиточно-сушильное и клеепромазочное оборудование / В. И. Коновалов, А. М. Коваль. – М.: Химия, 1989. — 224 с.

302. Эльпинер И.Е. Биофизика ультразвука [Текст] / И.Е. Эльпинер. – М.: Наука, 1973. – 384 с.

303. <http://www.u-sonic.ru>

304. Кикучи Е. Ультразвуковые преобразователи [Текст] / Е. Кикучи. – М.: Мир, 1972. – 424 с.

305. Хмелев В.Н. Ультразвуковое распыление жидкостей: монография [Текст] / В.Н. Хмелев, А.В. Шалунов, А.В. Шалунова; Алт. гос. техн. ун-т им.И.И. Ползунова, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – 250 с.

306. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминисценция [Текст] / М.А. Маргулис. – М.: Химия, 1986. – 288 с.

307. www.kolosov.ua

308. Техника переработки пластмасс / Под ред.Н. И. Басова, В. Броя. - М.: Химия, 1985. – 528 с.

309. Переработка пластмасс / Шварц О., Эбелинг Ф.В., Фурт Б., под общ. ред. А.Д.Паниматченко. – Спб.: Профессия, 2005. – 320 с.

310. Ким В.С. Теория и практика экструзии полимеров. М.: Химия, – 2005. – 568 с.

311. Радченко Л. Б. Переробка термопластів методом екструзії. К.: ІЗМН, 1999. – 220 с.

312. Производство изделий из полимерных материалов: Учеб. пособие / В.К.Крыжановский, М.Л.Кербер, В.В.Бурлов, А.Д.Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.

313. Двойнос Я. Г. Процессы переработки термопластов экструзионным методом: Дисс... канд. техн. наук: спец. 05.05.13 «Машины и аппараты химических производств». – К., 1999. – 132 с.

314. Сівецький В.І., Сокольський О.Л., Сахаров О.С., Щербина В.Ю. Моделювання оснастки для формування полімерних виробів. – К.: НТУУ КПІ, 2006. – 131 с.
315. Басов Н.И., Брагинский В.А., Казаков Ю. В. Расчёт и конструирование формующего инструмента для изготовления изделий из полимерных материалов: Учебник для вузов.- М.: Химия, 1991. - 352 с.
316. Переработка пластмасс: Справочник. / Под ред. В. А. Брагинского. – Л.: Химия, 1985.
317. Ким В.С. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс / В.С. Ким, В.В. Скачков – М.: Химия, 1988. – 240с.
318. Власов С.В. Основы технологии переработки пластмасс [Текст] / С.В.Власов, Э.Л.Калинчев, Л.Б. Кандырин и др.: учебник для вузов / под ред. В.Н. Кулезнёва и В. К. Гусева. — М.: Химия, 2004. — 596 с.
319. Сівецький В.І. Комп'ютерне моделювання та проектування екструзійного полімерного устаткування / В.І Сівецький, Д.Е. Сідоров, О.Л. Сокольський – К.: НТУУ "КПІ", 2007. – 188с.
320. Сахаров А.С. Моделирование процесса смешения полимерных композиций в экструзионном смесителе барьерного типа / А.С. Сахаров, А.Е. Колосов, А.Л. Сокольский, В.И. Сивецкий // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2011. – №12. – С. 3-7.
321. Сахаров А.С. Метод конечных элементов в механике твердых тел [Текст] / Под общ. ред. А.С. Сахарова и И.Альтенбаха – К.: Вища школа, 1982. – 480 с.
322. Киричевский В.В. Нелинейные задачи термомеханики конструкций из слабосжимаемых эластомеров: [текст] / В. В.Киричевский, А. С.Сахаров – К.: Будівельник, 1992. – 216 с.
323. Сахаров О.С., Сівецький В.І., Сокольський О.Л., Кушнір М.С., Коваленко К.Г., Рослов О.В. Змішування розплавів термопластів в черв'ячному екструдері // Вісник НТУУ «КПІ», Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2013. – №1 (11). – С. 50-54.
324. Прокофьев Н.С. Экструзионное формование реактопластов с древесными наполнителями: автореф. дис. на соискание учен. степ. докт. техн наук: спец. 05.21.05 «Технология и оборудование деревообрабатывающих производств; древесиноведение» / Прокофьев Николай Сергеевич. — М., 1995. — 46 с.
325. <http://polit.pro/news/2012-06-29-4911>
326. Патент на изобр. GB №2092992, МПК B65D8/04. Moulded plastics containers. — Заявка № GB19820004616 19820217; заявл. 18.02.1981; опубл. 25.08.1982.
327. ГОСТ В 1704-80 (СТ В СЭВ 093-81). Тара деревянная и комбинированная специальная. Общие технические условия.
328. ГОСТ В 20854-77. Тара металлическая специальная. Общие технические условия. – Взамен ГОСТ В 20854-75; введ. 01.01.78. – М: Изд-во стандартов, 1979. – 32 с.
329. Патент на изобр. GB №1296697, МПК F42B37/00. Packed ammunition

PJPROTARD and J LACOSTE. – Заявка № GBD1296697 19691210; заявл. - 10.12.1968; опубл. 15.11.1972.

330. Пат. на кор. мод. 44367, Україна. МПК (2009) F42B37/00. Тара для зберігання боєприпасів / Сергеев В.П., Кліпов В.Д., Ващенко В.П., Шоломицький Л.В., Кудряченко В.В., Колосов О.Є. – № u200908322; заявл. 06.08.2009; опубл. 25.09.2009, Бюл. №18.

331. Колосова О. П. Моделювання процесів виготовлення реактопластичних композиційно-волокнистих матеріалів [конспект лекцій] / О. П. Колосова, В. В. Ванін, Г. А. Вірченко, О. Є. Колосов. – К.: ВПК «Політехніка» НТУУ «КПІ», 2016. – 164 с.

332. Колосов О. Є. Одержання реактопластичних полімерних композиційних матеріалів із застосуванням ультразвуку: навчальний посібник [для студ. вищ. навч. закл.; електронне видання] / Колосов О. Є. - К.: НТУУ КПІ, 2016. - 198 с. Назва з екрана. – Доступ : <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/14442>

333. Сівецький В. І. Технології і устаткування для формування виробів з традиційних та інтелектуальних полімерних композиційних матеріалів [текст]: конспект лекцій / В. І. Сівецький, О. Є. Колосов, О. Л. Сокольський, І. І. Івіцький. – К.: ВПІ ВПК «Політехніка», 2017. – 120 с.

334. Колосова О. П. Моделювання процесів та обладнання для виготовлення реактопластичних матеріалів (конспект лекцій з грифом Вченої ради КПІ ім. Ігоря Сікорського) [електронне видання] / О. П. Колосова, В. В. Ванін, О. Є. Колосов, В. І. Сівецький. – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. – 235 с. [електронне видання] Назва з екрана. – Доступ: <http://ela.kpi.ua/jspui/handle/123456789/20533>

335. Колосов О. Є. Композиційні та наноматеріали [електронне видання] Затверджено Вченою радою КПІ імені Ігоря Сікорського як навчальний посібник для аспірантів, які навчаються за спеціальністю «Галузеве машинобудування» (протокол №6 від 12.06.2017) [електронне видання] / О. Є. Колосов. – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. – 224 с. – Назва з екрана. – Доступ: <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/19767>

336. Колосова О. П. Ультразвукова обробка технологічної сировини полімерних композиційних матеріалів [електронне видання] Затверджено Вченою радою КПІ імені Ігоря Сікорського як навчальний посібник для аспірантів, які навчаються за спеціальністю «Галузеве машинобудування» (протокол №6 від 12.06.2017) [електронне видання] / О. П. Колосова, В. В. Ванін, О. Є. Колосов, В. І. Сівецький. – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. – 188 с. Назва з екрана. – Доступ: <http://ela.kpi.ua/jspui/handle/123456789/20534>

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1. НАПРЯМИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	10
1.1. Загальні відомості про епоксидні полімери та технологію одержання полімерних композиційних матеріалів на їх основі.....	10
1.1.1. Загальні відомості про епоксидні полімери.....	10
1.1.2. Коротка класифікація і типові склади епоксидних з'єднань.....	11
1.1.3. Типовий технологічний цикл одержання орієнтованих волокнистих композиційних матеріалів	13
1.1.4. Особливості технології одержання препрегів	14
1.2. Методи модифікації рідких епоксидних композицій.....	16
1.2.1. Хімічна модифікація	16
1.2.2. Фізико-хімічна модифікація.....	16
1.2.3. Фізична модифікація	17
1.3. Обґрунтування застосування ультразвукових коливань для прискорення технологічних процесів у рідких середовищах.....	19
1.3.1. Ультразвукова кавітація як чинник прискорення процесів у рідких середовищах.....	21
1.3.2. Протікання звукохімічних та механохімічних реакцій під дією ультразвуку.....	25
1.3.3. Процеси деполімеризації і полімеризації полімерів під дією ультразвуку	27
1.4. Аналіз ефективності ультразвукової модифікації рідких реактопластичних композицій.....	30
1.5. Ремонтні технології та епоксидні композиції, що використовуються для з'єднання і відновлення полімерних трубопроводів.....	35
2. МЕТОДОЛОГІЧНІ ПИТАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ МОДИФІКАЦІЇ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ.....	43
2.1. Об'єкти дослідження.....	43
2.1.1. Епоксидні композиції.....	43
2.1.1.1. Епоксидні олігомери.....	43
2.1.1.2. Пластифікатори.....	44
2.1.1.3. Затверджуючі системи (твердники).....	45
2.1.1.4. Прискорювачі твердіння.....	46
2.1.1.5. Флексибілізатори.....	46
2.1.1.6. Розчинники.....	46
2.1.1.7. Розбавлювачі.....	46
2.1.1.8. Склади епоксидних композицій, що використовуються для ремонту поліетиленових трубопроводів	46
2.1.3. Поліетиленові труби.....	47

2.2. Методи досліджень і випробувань та застосовуване обладнання	48
2.2.1. Методи дослідження ультразвукової модифікації рідких полімерних композицій за нормального і надлишкового тисків.....	48
2.2.1.1. Обладнання, інструмент, прилади для дослідження ультразвукової модифікації.....	48
2.2.1.2. Контрольовані параметри ультразвукової модифікації та їх визначення.....	52
2.2.2. Методи визначення технологічних властивостей епоксидних олігомерів та зв'язуючих на їх основі.....	54
2.2.3. Методи визначення фізико-механічних характеристик затверділих епоксидних полімерів.....	54
2.2.4. Методи визначення структурних характеристик епоксидних полімерів.....	55
2.2.5. Методика дослідження процесу просочування орієнтованих волокнистих наповнювачів епоксидними зв'язуючими.....	57
2.2.6. Методика визначення властивостей затверділих зразків препрегів на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів та епоксидних зв'язуючих.....	64
2.2.7. Методи визначення експлуатаційних характеристик муфто-клеєвих з'єднань полімерних труб.....	64
2.3. Експериментально-статистична обробка результатів вимірювань та оптимізація технологічних і режимних параметрів.....	64
3. ПРОГНОЗУВАННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ПРОСОЧЕННЯ ПРИ ОДЕРЖАННІ ВОЛОКНИСТО НАПОВНЕНИХ ВИРОБІВ З КОМПОЗИЦІЙ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ.....	69
3.1. Прогнозування кінетичних параметрів процесу просочування орієнтованих і тканих волокнистих наповнювачів епоксидними зв'язуючими.....	69
3.1.1. Будова і капілярна структура орієнтованих та тканих волокнистих матеріалів.....	69
3.1.1.1. Фізичне моделювання структури орієнтованих та тканих волокнистих матеріалів.....	73
3.1.1.2. Обґрунтування вибору фізичної моделі капілярно-пористого середовища на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів.....	79
3.1.2. Схема процесу просочування.....	85
3.1.3. Уточнене прогностичне кінетичне рівняння процесу просочування орієнтованих і тканих волокнистих наповнювачів епоксидними зв'язуючими.....	86
3.2. Методики визначення ефективного радіуса пор.....	90
3.3. Експериментальне дослідження кінетики процесу просочування орієнтованих і тканих волокнистих наповнювачів епоксидними зв'язуючими.....	93
3.3.1. Передумови застосування оптичного методу світлопропускання для дослідження кінетичних параметрів процесу просочування.....	93
3.3.2. Експериментально-статистичне дослідження кінетичних параметрів	

процесу поздовжнього просочування орієнтованих наповнювачів.....	97
3.3.3. Розроблення удосконалених методик дослідження і прогнозування кінетики процесу просочування.....	100
4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ МОДИФІКАЦІЇ ПРИ ОДЕРЖАННІ РЕАКТОПЛАСТИЧНИХ ВОЛОКНИСТИХ ПОЛІМЕРІВ.....	109
4.1. Фізико-хімічні аспекти модифікації епоксидних полімерів, армованих дисперсними або безперервними волокнистими наповнювачами.....	109
4.1.1. Особливості кластероутворення в полімерному композиті.....	109
4.1.2. Аналіз поверхневої взаємодії дисперсних і безперервних наповнювачів з епоксидними олігомерами.....	111
4.1.2.1. Особливості поверхневої взаємодії неорганічних наповнювачів з епоксидними олігомерами.....	111
4.1.2.2. Особливості поверхневої взаємодії органічних наповнювачів з епоксидними олігомерами.....	113
4.1.3. Механізм молекулярної взаємодії між епоксидними полімерами і наповнювачами.....	113
4.1.4. Адгезія між епоксидним полімером і наповнювачем.....	114
5. ЕФЕКТИВНІ НАПРЯМИ ЗДІЙСНЕННЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ МОДИФІКАЦІЇ РІДКИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ	117
5.1. Режими ультразвукової модифікації епоксидних олігомерів і зв'язуючих на їх основі.....	117
5.2. Вплив параметрів ультразвукової модифікації на технологічні, експлуатаційні та структурні характеристики олігомерів і полімерів.....	118
5.2.1. Здійснення ультразвукової модифікації за атмосферного тиску.....	119
5.2.1.1. Оптимізація продуктивності обладнання для здійснення ультразвукової модифікації епоксидних композицій	119
5.2.1.2. Оптимізація технологічних характеристик епоксидних олігомерів і зв'язуючих на їх основі.....	125
5.2.1.3. Вплив параметрів ультразвукової модифікації на структурні і експлуатаційні характеристики епоксидних олігомерів та полімерів.....	130
5.2.2. Застосування ультразвукової модифікації епоксидних композицій за надлишкового тиску.....	136
5.2.2.1. Прогнозування експлуатаційних властивостей ненаповнених епоксидних композицій, одержаних з використанням ультразвукової модифікації за варіації частот і тиску.....	141
6. ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДІВ І ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ, ОДЕРЖАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ МОДИФІКАЦІЇ.....	149
6.1. Прогнозування експлуатаційних властивостей ремонтної епоксидної клейової композиції на основі пластифікатора ДЕГ-1, одержаної при застосуванні ультразвукової модифікації за нормального тиску.....	149
6.2. Прогнозування експлуатаційних властивостей епоксидної клейової композиції, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками, одержаної з використанням ультразвукової модифікації за нормального і надлишкового тисків.....	154

6.2.1. Оптимізація складу вихідної ремонтної епоксидної клейової композиції, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками.....	155
6.2.2. Прогнозування властивостей ремонтної епоксидної клейової композиції на основі карбоксилвміщуючих каучуків, одержаної з використанням ультразвукової модифікації за нормального і надлишкового тисків.....	160
6.2.2.1. Прогнозування властивостей ремонтної епоксидної клейової композиції на основі карбоксилвміщуючих каучуків, одержаної з використанням ультразвукової модифікації за нормального тиску.....	161
6.2.2.2. Дослідження ефективності ультразвукової модифікації за підвищеного тиску при виготовленні ремонтної епоксидної клейової композиції, модифікованої карбоксилвміщуючими каучуками.....	164
7. ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ДОСЯГНЕННЯ ЕНЕРГООЩАДНОСТІ ПРИ ОДЕРЖАННІ ВИРОБІВ З КОМПОЗИЦІЙ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ УЛЬТРАЗВУКУ.....	168
7.1. Досягнення енергоощадності при УЗ-обробці за нормального тиску при одержанні епоксидних композицій, що застосовуються при просочуванні волокнистих наповнювачів.....	168
7.2. Досягнення енергоощадності при УЗ-обробці за надлишкового тиску при одержанні епоксиолімерів з ефектом пам'яті форми.....	170
7.3. Досягнення енергоощадності при УЗ-обробці за нормального тиску при виготовленні епоксидної клейової композиції на основі пластифікатора ДЕГ-1.....	171
7.4. Досягнення енергоощадності при УЗ-обробці за варіації тиску при виготовленні епоксидної клейової композиції, модифікованої карбоксилвміщуючими канчуками.....	172
8. ВИРОБНИЦТВО ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ І РЕАКТОПЛАСТИЧНИХ НАПОВНЕНИХ ВИРОБІВ МЕТОДОМ ЕКСТРУЗІЇ.....	174
8.1. Виробництво полімерних виробів методом екструзії.....	174
8.1.1. Загальна будова та принцип дії черв'ячного екструдера.....	175
8.1.2. Екструзія полімерних труб.....	179
8.2. Моделювання процесу змішування розплавів термопластів в черв'ячному екструдері.....	183
8.3. Ефективність екструзійного формування реактопластів з дисперсними наповнювачами у вигляді подрібненої деревини.....	191
9. ПРОСОЧУВАЛЬНО-СУШИЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ПРЕПРЕГІВ.....	196
9.1. Вітчизняне устаткування для виробництва та переробки препрегів....	196
9.2. Просочувально-сушильні машини російського виробництва.....	199
9.3. Просочувально-сушильні машини вертикального типу для просочення склотканин європейського виробництва.....	203
9.4. Просочувально-сушильна лінія вертикального типу для просочення склотканин китайського виробництва.....	206

10. ІННОВАЦІЙНА СКЛОБАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВА ТАРА ДЛЯ ПАКУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ БОЄПРИПАСІВ.....	210
10.1. Стан проблеми щодо існуючої тари для пакування, зберігання та транспортування боєприпасів.....	210
10.2. Аналіз існуючих технічних рішень щодо конструктивного оформлення тари для зберігання і транспортування боєприпасів.....	213
10.3. Особливості розробленого інноваційного технічного рішення.....	214
ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ.....	220
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	223

Електронне мережне навчальне видання

Колосов Олександр Євгенович

ТЕХНОЛОГІЇ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.

*для підготовки студентів,
які навчаються за спеціальністю 131 «Прикладна механіка»,
спеціалізацією «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання
пакування»; спеціальністю 133 «Галузеве машинобудування», спеціалізацією «Інжиніринг,
комп'ютерне моделювання та проектування обладнання виробництв полімерних і
будівельних матеріалів та виробів»*

денної форми навчання

Комп'ютерна правка та верстка – авторські